

I. R. Krichevski
I. V. Petrianov

TERMODINÁMICA PARA MUCHOS

EDITORIAL MIR MOSCÚ



И.Р. Кричевский,

И.В. Петрянов

Термодинамика для многих

Издательство «Педагогика»

I.R. KRICHEVSKI,

I.V. PETRIÁNOV

TERMODINÁMICA PARA MUCHOS

EDITORIAL MIR MOSCÚ

Traducido del ruso por el ingeniero Benigno Zapatero

Impreso en la URSS. 1980

На испанском языке

CONTENIDO

PREFACIO

"El colegial de la VII clase Egor Ziberov le tiende con benevolencia la mano a Petia Udodov.

Petia, un mozalbete de doce años, vestido con un trajecito gris, regordete y de mejillas coloradas, de poca frente y con cabello erizado, saluda a Egor, haciéndole reverencias, y rebusca en el armario los cuadernos. La lección comienza" (Obra de A. P. Chejov, Repetidor). A continuación, leamos como Ziberov y Petia resuelven un problema:

" –Un comerciante ha comprado 138 arshines* de paño negro y azul por 540 rublos.

Se pregunta, ¿Cuántos arshines ha comprado de uno y otro color, si el paño azul vale 5 rublos el arshin y el negro 3 rublos?" Repita el problema.

Petia repite el problema e inmediatamente, sin pronunciar una palabra, comienza a dividir 540 por 138.

¿Para qué divide? ¡Espere! Por otra parte, así ... continue. Resulta con resto. Aquí no puede haber resto. ¡Déjeme que lo divida yo!

Ziberov divide, obtiene 3 con resto y lo borra rápidamente.

"Es extraño... –piensa él, desgreñándose y enrojeciendo. ¿Cómo se resuelve? ¡Hum!... Este es un problema de ecuaciones indeterminadas, y no un problema aritmético..."

El maestro mira las respuestas y ve 75 y 63.

"¡Hum! es extraño... ¿Sumar 5 y 3 y luego dividir 540 por 8? ¿Es así? No, no es así".

– ¡Resuélvalo!– le dice a Petia".

(Interviene el padre de Petia que también presenciaba las lecciones).

"– ¿Qué piensas? ¡Si el problema es facilísimo!– le dice Udodov a Petia.–Que tonto eres, hermano. Resuélvaselo usted, Egor Alekseich.

Egor Alekseich coje el lápiz y comienza a resolver. Tartamudea, enrojece, palidece.

* Arshín–antigua medida rusa ≈ 0,71 m. (*N. del trad.*)

– Hablando con propiedad, este problema es algebraico, –dice él. –Se puede resolver empleando la equis y la i griega. Es más, se puede resolver también así. Yo he dividido... ¿comprende? Ahora se debe restar... ¿comprende? O sabe qué... Resuélvame este problema usted mismo para el día de mañana... Piense.

Petia se sonríe mortificadoramente. Udodov también se sonríe. Ambos comprenden la confusión del maestro.

– También se puede resolver sin emplear el algebra, –dice Udodov, alargando la mano para cojer el ábaco y suspirando.– He aquí, vea por favor...

Chasquea el ábaco y le resulta 75 y 63, lo que hacía falta".

Chejov escribió su obra "Repetidor" en el año 1884. Muchos años después A. Einstein (1879-1955), antes de la segunda guerra mundial, le dijo a un físico: "Ningún científico piensa con fórmulas. Antes de que el físico comience a calcular, él debe tener en su cerebro el curso de los razonamientos. Estos últimos, en la mayoría de los casos, pueden ser expuestos en palabras sencillas. Los cálculos y las fórmulas constituyen el paso siguiente".

La desgracia de Ziberov y Petia consistía en que ellos no podían trazar anticipadamente el curso de los razonamientos, sino que pretendían calcular. Semejantes tentativas son irremediables y están condenadas al fracaso.

Sobre los propósitos de los autores. El deseo de los autores es exponer los fundamentos de la termodinámica de tal modo que los lectores no caígan en la posición de Ziberov y Petia. El propósito de los autores es guiarse por la instrucción de Einstein. Pero es difícil cumplir esta buena intención. ¿Cómo mostrar: "El desarrollo de la ciencia es un drama, un drama de ideas. Ella debe cautivar e interesar a todo aquél quien ama la ciencia" (A. Einstein)?

Deseando hacer la termodinámica accesible para un círculo lo más amplio posible de lectores, los autores escribieron el presente libro de modo tal, que para su entendimiento se debe conocer sólo los principios de la física, química y matemática.

La deducción de las numerosas ecuaciones y la resolución cuantitativa de los problemas termodinámicos han sido omitidas por dos causas.

Primera causa: sin conocimiento de las matemáticas superiores y sin una sólida experiencia de su dominio es muy aburrido y tormentoso asimilar el contenido matemático de la termodinámica. Segunda y principal causa: sin comprender y sin asimilar las ideas y los métodos de la termodinámica es desastroso apresurarse a calcular. Estos extractos de la obra "Repetidor" es una forma de influencia sobre los lectores por medios del arte.

He aquí una causa más del por qué los autores escribieron poco sobre el aspecto matemático de la termodinámica: la aplastante mayoría de los lectores nunca se dedicará a la resolución numérica cuantitativa de los problemas termodinámicos. El examen cualitativo de los problemas termodinámicos es muy útil para todos, por lo cual se le ha prestado mucha atención.

A fin de poner a los lectores al tanto de las ideas de la termodinámica, se puede limitar a un número pequeño de ecuaciones fundamentales. Estas tienen un rico contenido, pero una estructura matemática muy simple. Los autores han renunciado de los símbolos matemáticos y han expuesto las ecuaciones en palabras.

De los dos aspectos de la ciencia, ciencia-conocimiento y ciencia-fuerza, el primero históricamente antecedió al segundo. Todo quien decide asimilar como es debido la ciencia, la debe estudiar en la misma sucesión. Los autores no pretendían exponer a los lectores las grandes ideas de la termodinámica en forma acabada, sino que pretendían exponer, aunque fuera brevemente, el nacimiento, el desarrollo y, a veces, la muerte de las ideas. Los autores procuraron hablar sobre la termodinámica en la forma más simple que les era posible. Pero ya hace mucho tiempo que el escritor ruso soviético V. Briusov señaló: "Hablar "sencillamente" y hablar "comprensiblemente" no son sinónimos. Para que lo escrito sea sencillo, esto lo debe hacer un escritor; para que lo escrito sea comprensible, esto lo debe alcanzar el lector". Si los lectores decidieron es-

tudiar, les contaremos que es lo que representa la termodinámica.

Acerca de lo que trata la termodinámica. El lector encontrará con frecuencia en el libro tres palabras: trabajo, calor y temperatura. La pasión por estas palabras no es casual: la termodinámica surgió como ciencia sobre las transformaciones del calor y del trabajo uno en otro. En la posibilidad de las transformaciones influye de manera decisiva la temperatura. Las transformaciones del calor y el trabajo como tales les interesaba a los creadores de la termodinámica. Su tarea era crear la teoría de las máquinas térmicas (máquinas de fuego, como se decía antes), o sea, de las máquinas en las que el calor se transforma en trabajo. Su finalidad era explicar científicamente los logros alcanzados por los inventores de las máquinas térmicas (de vapor). Esta ciencia fue denominada precisamente con dos palabras griegas: *terme*–calor, y *dynamis*. La segunda palabra antes poseía dos significados: fuerza y trabajo. En la denominación de "termodinámica" la palabra *dynamis* significa trabajo.

Con el tiempo, el problema de transformación del calor en trabajo ya no se relacionaba solamente con el problema del funcionamiento de la máquina térmica, con el problema termotécnico. La termodinámica comenzó, por ejemplo, a interesarse por la transformación del calor en trabajo durante las reacciones químicas. Apareció la importante e interesante termodinámica química. La termodinámica comenzó a manifestar interés a la transformación del calor en trabajo, por ejemplo, al diluir una solución acuosa de azúcar con agua pura. La termodinámica de las soluciones se estudia intensamente también hoy día.

No obstante, a causa de la ampliación de sus intereses, la termodinámica no ha dejado de ser lo que ella es: la ciencia sobre las transformaciones del calor y del trabajo uno en otro para las limitaciones impuestas por la temperatura. Las leyes de estas transformaciones son las leyes fundamentales de la termodinámica.

¿A quién le hace falta la termodinámica? La termodinámica estudia todo sistema material, con tal de que los

procesos en éste se reduzcan a los procesos en la máquina térmica. Por esta razón, la termodinámica dispone de una elección inagotable de temas para las investigaciones. "Las leyes generales de la termodinámica son aplicables a todas las ramas de la física y la química; a las propiedades de los gases, líquidos y cuerpos sólidos; a las reacciones químicas; a los fenómenos eléctricos y magnéticos; a la radiación; a la astrofísica". Sin la termodinámica no existiría la termotecnia moderna, la industria química moderna.

La síntesis del amoníaco a base del hidrógeno y el nitrógeno, y la síntesis del diamante a base del grafito son ejemplos de la potencia de la termodinámica. En el conjunto de conocimientos, sin los cuales es imposible poner una nave cósmica en órbita, la termodinámica ocupa un lugar importante. A la termodinámica recurren los geólogos, sinópticos y biólogos.

La termodinámica es imprescindible no sólo para los físicos, químicos y otros representantes de la ciencia y la tecnología. Las leyes ganerales de la termodinámica son las leyes de conservación, de desarrollo y de equilibrio. Estas leyes deben ser conocidas y entendidas por una cantidad de personas lo más grande posible.

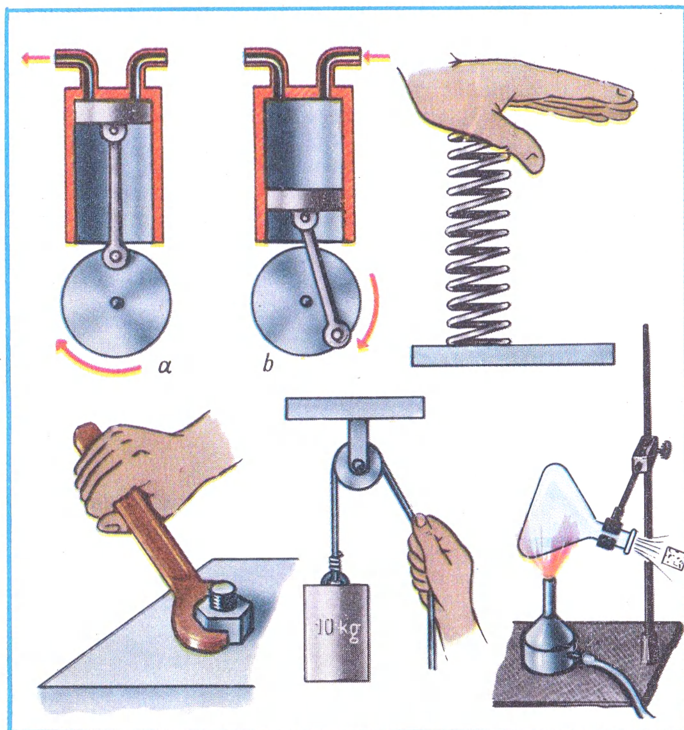


Fig. 1. **Ejemplos de trabajo.** El trabajo existe en muchas formas, mientras que el calor, solamente en una. En el trabajo de cualquier forma siempre participan dos: el sistema y la fuente de trabajo. Por ejemplo, la mano (la fuente de trabajo) aprieta una tuerca (el sistema), comprime un resorte (el sistema), eleva una carga (el sistema). El agua en un matraz (la fuente de trabajo), que se dilata al evaporarse, vence la inercia del tapón (el sistema): el tapón, que inicialmente se encontraba en estado de reposo, adquiere velocidad. La fuente de trabajo (en la figura no se muestra) pone en movimiento el émbolo y comprime el gas (el sistema) en el cilindro.

Capítulo I
Trabajo

Para explicar lo que es la termodinámica se han empleado palabras que a su vez necesitan explicación: trabajo, calor, temperatura. Explicar lo incomprensible con ayuda de lo incomprensible al principio de la exposición de la ciencia, es una necesidad, pero temporal. De las tres palabras mencionadas, por alguna hay que empezar. Contando lo que es el trabajo, se puede poner al lector más rápidamente al corriente de las ideas y los métodos de la termodinámica, hacerle conocer su vocabulario.

V. Mayakovski en su poesía "¿Qué es lo bueno y qué es lo malo?" no dio las definiciones de lo bueno y lo malo. El puso ejemplos de acciones buenas y acciones malas. Procederemos también así en el libro científico para los principiantes. Contaremos sobre los numerosos experimentos en los que figura el trabajo. El entendimiento ya llegará.

Ejemplos de trabajo. Los ejemplos han sido apropiados del matemático e ingeniero militar francés J. Poncelet (1788 – 1867). El fue el que introdujo el término "trabajo" en el año 1826. "Realizar trabajo mecánico significa vencer o eliminar resistencias, tales como las fuerzas moleculares, la fuerza de los resortes, la fuerza de la gravedad, la inercia de la materia, etc. Desgastar un cuerpo, rectificarlo, dividirlo en partes, elevar cargas, arrastrar un carro por una carretera, comprimir un resorte, todo esto significa realizar trabajo, significa vencer en cierto intervalo de tiempo una resistencia que se restablece continuamente".

Más ejemplos. Realizar trabajo significa vencer la presión del gas, líquido, cristal. Comprimir un gas, lí-

quido o cristal significa realizar trabajo. Vencer la fuerza electromotriz de un acumulador significa realizar trabajo. Cargar un acumulador significa realizar trabajo.

Todos los fenómenos desemejantes como: elevación de cargas, compresión del gas, desplazamiento del carro, compresión del resorte, carga del acumulador, han sido denominados con una misma palabra "trabajo". Tras las distinciones exteriores es necesario ver los rasgos comunes esenciales para todos los casos.

Concepto de trabajo. El trabajo está relacionado **con la superación de resistencia.** No importa, que es lo que crea y que es lo que vence la resistencia.

No importa el carácter de la resistencia, lo esencial es la presencia y la superación de resistencia.

La resistencia se vence **durante el movimiento**: la carga se eleva, el émbolo se desplaza en un cilindro con gas, el carro se mueve, los portadores de las cargas eléctricas se desplazan en determinada dirección, etc. **Durante el movimiento sin superación de resistencia, no hay trabajo**. No importa que movimiento es, lo esencial es el propio movimiento.

El trabajo está relacionado no con cualquier movimiento, sino que sólo **con el movimiento ordenado.** Toda la carga se eleva. Todo el émbolo se desplaza en el cilindro en una dirección. Todo el carro se mueve por el suelo en una dirección. Al cargar el acumulador las partículas cargadas de un mismo signo se mueven en una dirección determinada. El movimiento ordenado de las partículas se sobrepone a su movimiento caótico. (Al comprimir el gas el movimiento ordenado de todo el gas en una dirección determinada se sobrepone el movimiento caótico de las moléculas, de las cuales está compuesto el gas).

Para el trabajo siempre se necesitan dos participantes: uno crea la resistencia y el otro la vence. La mano

ejerce presión sobre el émbolo, lo desplaza en el cilindro y comprime el gas, venciendo su resistencia. Los participantes pueden cambiar de papel. El gas se expansiona y vence la presión de la mano que impide la expansión. No importa que participantes son. Es necesario que ellos sean dos.

Definitivamente. **El trabajo es la transmisión del movimiento ordenado de un participante a otro con superación de resistencia.**

Todos vieron la carrera de relevos con testigo. El testigo en las manos del que lo entrega, en el momento de entrega, y en las manos del que lo coje, es un mismo testigo. Es un error muy grave pensar en la transmisión de trabajo semejantemente a la entrega del testigo. Lo más interesante en la transmisión del movimiento ordenado, es decir, del trabajo, de un participante a otro es que en ninguno de los participantes se contiene movimiento ordenado, sino que existe solamente en el momento de la transmisión.

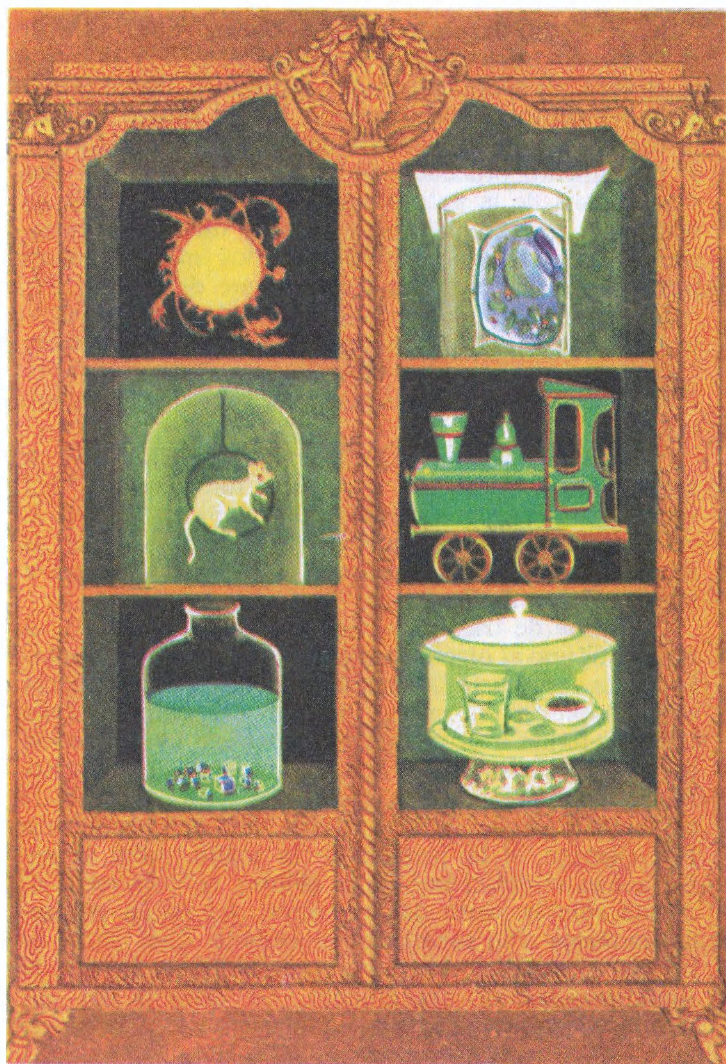
En el caso de la carrera de relevos con testigo de mano en mano se transmite el testigo, se transmite sustancia. Cuando la mano ejerce presión sobre el émbolo y comprime el gas en el cilindro, la propia mano no se transmite al gas, no penetra en el gas. De la mano al gas **se transmite movimiento ordenado sin transmisión de sustancia.**

Sistemas cerrados. De los dos participantes en la transmisión del trabajo uno es objeto del estudio termodinámico. Se elige especialmente para esta finalidad. La denominación general de este participante es el **sistema termodinámico.** Los sistemas pueden ser extremadamente diversos: agua, hielo, vapor de agua, mezcla de agua y hielo, de agua y vapor de agua, de hielo y vapor de agua; solución de azúcar en el agua; alambre de cobre; una tira de caucho, mezcla gaseosa

de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco. Pero, en cualquiera de los sistemas termodinámicos, durante la transmisión del movimiento ordenado, la materia no debe ni entrar de fuera ni salir del sistema. Los sistemas termodinámicos están **cerrados** para el paso de la sustancia. Ellos se llaman precisamente **sistemas cerrados.**

Fuente de trabajo. El segundo participante se llama **fuente de trabajo**. Elijamos una carga suspendida sobre la superficie de la Tierra. La carga, al descender (movimiento ordenado), puede arrastrar un carro por la carretera, comprimir un resorte, poner en marcha una dínamo y cargar un acumulador. El resorte, enderecién-

Fig. 2. **Ejemplos de sistemas termodinámicos.** El pintor colocó los objetos del estudio termodinámico en un local cerrado (en un armario). El sistema termodinámico es un sistema cerrado. En el armario, entre otros sistemas, se encuentran células vivas y un ratón. Para los procesos en las células y en el ratón se necesitan sustancias nutritivas, se necesita aire. En los ejemplos expuestos serán sistemas cerrados las células y el ratón junto con el medio necesario para su existencia. Las células y el ratón no sólo toman sustancias del medio, sino también las entregan al medio. De otro ejemplo sirve la estrella. El objeto de la investigación termodinámica es el sistema cerrado, las interacciones del cual con el mundo restante se reducen sólo a los intercambios de trabajo y de calor. Si no existen dichos intercambios, el sistema cerrado se transforma en sistema aislado. No hay posibilidad de aislar zonas considerables del Universo, mucho más grandes que una estrella suelta, de la acción de las fuerzas de atracción, no existen pantallas algunas. Por esta razón, una serie de deducciones expuestas en el libro no conciernen a las grandes zonas del Universo, así como no concierne en este caso la declaración: "El segundo principio presagia la muerte a causa del encarcelamiento", porque este encarcelamiento no puede ser creado.



dose, y el gas, expansionándose, pueden transmitir su movimiento ordenado a la fuente de trabajo, y la carga se elevará. El acumulador, descargándose, puede poner en movimiento un electromotor, y este último elevará la carga. El sistema termodinámico puede transformar el movimiento ordenado de la carga en cualquier (en dependencia de la naturaleza del sistema) movimiento ordenado. Por eso, a fin de realizar **todos** los experimentos termodinámicos, sobre todo los imaginarios, en principio, es suficiente **una sola** fuente de trabajo.

La fuente de trabajo no sólo es el segundo participante inevitable de la transmisión del movimiento ordenado. La fuente de trabajo sirve también para **medir** el trabajo. La carga suspendida es muy cómoda para esta finalidad.

Medición del trabajo. El trabajo está relacionado con superación de resistencia durante el movimiento. Para vencer la resistencia hace falta **fuerza**. La presión de la mano sobre la superficie exterior del émbolo, es la fuerza que vence la resistencia del gas por la parte interior del émbolo.

La fuente de trabajo y el sistema termodinámico, al transmitir uno al otro movimiento ordenado, son equitativos. La resistencia del gas origina fuerza. Esta fuerza actúa sobre la superficie interior del émbolo. Esta fuerza referida a la unidad de superficie es la presión del gas. La resistencia se vence durante el movimiento. Por esta razón, se debe considerar sólo la parte de la fuerza que actúa a lo largo del desplazamiento Por ejemplo, si la presión de la mano sobre la superficie exterior del émbolo es **oblicua**, se debe tener en cuenta sólo la parte de la presión que actúa **perpendicularmente** a la superficie del émbolo. Esta parte de presión vence la presión del gas multiplicada por la superficie interior del émbolo. La presión del gas (líquido) siempre actúa perpendicularmente a la super-

ficie del émbolo, es decir, a lo largo del desplazamiento. En lo sucesivo, al describir los experimentos termodinámicos, para simplicidad matemática, nos limitaremos a las fuerzas que actúan sólo a lo largo del desplazamiento. Si, además, durante el desplazamiento, la fuerza permanece constante, entonces, el trabajo se mide: (*trabajo*) = (*fuerza, constante y que actúa a lo largo del desplazamiento*) × (*desplazamiento*) . . . .(*1*)

La fuerza que debe ser vencida para levantar la carga, a la fuerza creada por la carga durante su descenso, es el peso de la carga. Durante los desplazamientos verticales de la carga, pequeños en comparación con el radio de la Tierra, el peso de la carga (en el lugar dado) es constante. Entonces, el trabajo, relacionado con el desplazamiento de la carga, se mide: (*trabajo de desplazamiento de la carga*) = (*peso de la carga*) × (*desplazamiento de la carga por la vertical*) . . . . (*2*)

La carga se encuentra **en reposo** antes y después del desplazamiento. El desplazamiento **horizontal** de la carga no influye en el trabajo de elevación (descenso) de la carga: la fuerza del peso no actúa a lo largo de la horizontal.

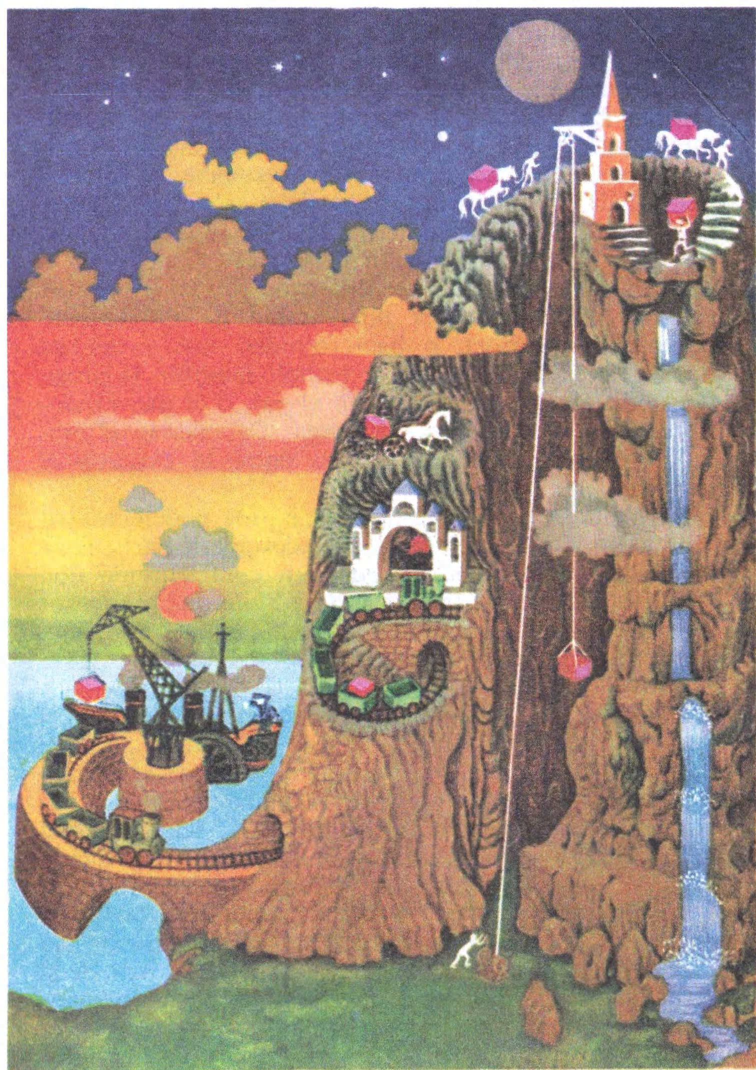
La constancia de la fuerza durante el desplazamiento, es solamente un caso particular. La presión del gas varía durante el desplazamiento del émbolo. Siendo constante la temperatura del gas, su presión aumenta al introducirse el émbolo en el cilindro (al disminuir el volumen); la presión disminuye al extraer el émbolo del cilindro (aumenta el volumen del gas). En este caso el desplazamiento del émbolo se divide en una gran cantidad de muy pequeños tramos. En la extensión de cada pequeño tramo la fuerza permanece (aproximadamente) constante. El trabajo en la extensión de un pequeño tramo se calcula por la ecuación (*1*): el valor de la fuerza se multiplica por la dimensión del tramo. A continuación se suman estos productos para todos los tramos. A la

solución exacta de este problema se dedica una de las partes de las matemáticas superiores, el cálculo integral. Por el desplazamiento de la carga, o sea, **por la variación en la fuente de trabajo**, se puede medir el trabajo. Pero es de gran importancia saber calcular el trabajo también por los datos **sobre el sistema termodinámico.**

Propiedades y estado del sistema. ¿Qué datos se necesitan para calcular el trabajo durante el desplazamiento de una carga? Es necesario conocer la altura inicial y final de la carga (en reposo) y su peso. Para los desplazamientos pequeños por la vertical el peso permanece constante. El trabajo durante el desplazamiento de la carga no depende de si la carga pasó de una altura a otra directamente por la vertical o en zigzag. El trabajo no depende de si la carga adquirió velocidad durante el desplazamiento, lo principal es que luego ella misma la pierda. En el lenguaje técnico se dice: el trabajo durante el desplazamiento de una carga no depende **del camino de paso** de la carga, sino que depende de los niveles inicial y final de la carga. **No es**, absolutamente, el caso general para el trabajo, pero para su medición es muy cómodo.

¿Qué conocimientos **sobre el sistema termodinámico** hacen falta para calcular el trabajo durante el desplazamiento de un émbolo, es decir, al variar el volumen del sistema? Como uno de los ejemplos posibles entre el gran

Fig. 3. **El trabajo durante la elevación de una carga no depende del camino de desplazamiento de la carga del estado inicial al final.** Independientemente de si elevamos la carga desde el suelo hasta una torre verticalmente, o desplazamos la carga por otro camino cualquiera, la cantidad de trabajo permanece invariable. "Aquel que espere otra cosa, no comprende nada en mecánica" (Galileo).



número de ellos examinemos el nitrógeno. Este se encuentra en un cilindro cerrado herméticamente con un émbolo movible. Las paredes del cilindro y del émbolo forman los **límites** del sistema. La fuente de trabajo está situada fuera de los límites del sistema. A través de estos límites no debe entrar sustancia al interior del cilindro, y el nitrógeno no debe salir del cilindro al exterior. ¡El sistema termodinámico es un sistema **cerrado**! Los límites cierran el sistema y aseguran el intercambio de movimiento ordenado (trabajo) y, sobre esto a continuación, el intercambio de movimiento desordenado (calor), o bien impiden uno o ambos intercambios. En presencia de émbolo movible, la carga, descendiendo, puede comprimir el gas, o el gas, expansionándose, puede elevar la carga. Deteniendo el émbolo, interrumpiremos el enlace entre la carga y el sistema.

Al plantear experimentos imaginarios podemos atribuir a los límites del sistema cualesquiera particularidades, **con tal de que no estén** en contradicción con las leyes de la termodinámica. Se admite que el espesor de las paredes del cilindro es infinitamente pequeño, y que el émbolo se desplaza en el cilindro sin rozamiento.

Por analogía con el cálculo del trabajo durante el desplazamento de la carga, se puede adivinar lo que hace falta conocer para calcular el trabajo durante el desplazamiento del émbolo. A la altura inicial de la carga sobre el suelo le corresponde la posición inicial del émbolo en el cilindro; a la altura final de la carga, la posición final del émbolo; al peso de la carga, la fuerza creada por el nitrógeno. Pero el peso de la carga no depende de la altura. La presión del gas depende de la posición del émbolo. Además, la presión del gas depende no sólo de la posición del émbolo, sino que también de la **temperatura.** Los autores no temen hablar de la temperatura

antes del capítulo II. No quieren fingir que los lectores no conocían nada de la temperatura hasta que leyeron el libro.

Podemos, a nuestro deseo, no sólo desplazar el émbolo a cualquier posición, sino que también establecer, para cualquier posición del émbolo, cualquier temperatura. Se puede decir de otra manera: la posición del émbolo y la temperatura del gas son **variables independientes** del sistema que se estudia. Ninguna ciencia puede pasar sin un vocabulario especial. Su empleo contribuye a la concisión y exactitud de la exposición.

La resistencia del gas que se vence, al desplazarse el émbolo, se determina de este modo no solamente por la posición del émbolo, sino que también por la temperatura establecida independientemente. Por esta razón, el trabajo durante el desplazamiento del émbolo no sólo depende de las posiciones inicial y final del émbolo, sino que también del camino de paso del émbolo de la posición inicial a la final. Por camino de paso se comprende la relación, arbitrariamente elegida por nosotros, entre la posición del émbolo y la temperatura. Para las variables independientes esta relación entre ellas se elige, ¡no se impone! De aquí se desprende la dependencia del trabajo de la relación elegida, del camino elegido.

La fuerza creada por el gas es igual a su presión multiplicada por el área del pistón. ¿Qué presión es ésta? ¿En qué parte del gas debe ser medida? (El área del émbolo no depende de la posición del mismo). Pero primeramente: ¿por qué al examinar el trabajo durante el desplazamiento de la carga no se preguntaba, qué peso es éste? Respuesta: al desplazarse la carga se supera su peso **total**; para la masa invariable de la carga su peso no varía, independientemente de cómo se reparte de nuevo la masa por las distintas partes de

la carga. En el caso del gas la cosa es diferente: la nueva distribución del gas varía su presión. Esta variará de lugar a lugar, a veces de la manera más desordenada. El émbolo, desplazándose, vence la presión en la capa de gas inmediatamente **en la superficie del émbolo.** Puede suceder que en esta capa la presión del gas varía de un sector de la superficie a otro. Entonces sería necesario medir la presión que ejerce el gas sobre cada pequeño sector de la superficie, multiplicar la presión medida por el área de cada pequeño sector y sumar los productos por toda la superficie del émbolo. El cálculo del trabajo durante el desplazamiento del émbolo es un problema tanto más complicado, cuanto más desordenada es la distribución del gas dentro del cilindro. Un científico contemporáneo dijo: "La ciencia es el arte de lo resoluble". El problema de cálculo del trabajo se hace más complicado por una causa más. Si la presión del gas es diferente en las distintas partes del cilindro, entonces, la distribución de la presión no permanece invariable con el tiempo. El gas pasa de los lugares de mayor presión a los de menor presión. Estos pasos del gas cesarán cuando su presión se haga igual en todas las partes del cilindro.

La presión del gas depende no sólo de la posición del émbolo, sino que también de la temperatura del gas. Si es diferente en las distintas partes del cilindro, entonces, allí donde ella era más baja, comenzará a elevarse; allí donde la temperatura era más alta, comenzará a bajar. Al fin y al cabo todas las partes del cilindro alcanzarán (tarde o temprano, pero hay que tener paciencia y esperar) una misma temperatura. También la presión se hará igual en todas las partes. Con el tiempo la presión y la temperatura no variarán más. Se supone, claro está, que se conservan las condiciones anteriores en las que se encuentra el gas en el cilindro: la posición del émbolo, la temperatura del laboratorio en el que

se realiza el experimento. En lo sucesivo para las posiciones inicial y final del émbolo, el gas (sistema) tendrá una misma presión y una misma temperatura. Preparamos las condiciones para que el problema sea resoluble.

No nos limitaremos a las mediciones de la temperatura y la presión en las distintas partes del cilindro, y mediremos también la densidad del gas, el índice de refracción, la viscosidad, conductibilidad térmica, electroconductibilidad, etc. Hallaremos que la densidad, el índice de refracción, la viscosidad, conductibilidad térmica, electroconductibilidad, etc., son respectivamente **iguales** en todas partes del cilindro. Pero, no nos tranquilizaremos con esto. Cambiemos arbitrariamente la temperatura y la presión, esperemos de nuevo hasta que las nuevas presión y temperatura se hagan **iguales** en todas las partes del cilindro, y nos convenceremos de que también la densidad, la conductibilidad eléctrica, etc. toman **nuevos** valores, pero **iguales** en todas las partes. Si se establecen **de manera arbitraria** los valores **anteriores** de la presión y la temperatura, entonces, se restablecerán también los valores **anteriores, iguales en todas las partes**, de la densidad... electroconductibilidad, etc.

El nitrógeno fue elegido como ejemplo. El cilindro se podía haber llenado de agua, repetir los experimentos y llegar a las mismas conclusiones. Se debe generalizar una innumerabilidad de ejemplos, crear un concepto.

Llamemos la presión, la temperatura, la densidad, el índice de refracción, la viscosidad, la conductibilidad térmica, la electroconductibilidad etc, **propiedades** del sistema.

El conjunto de propiedades del sistema determina su **estado**. Al variar el estado del sistema, cambian los valores de sus propiedades. Al restablecerse el estado inicial del sistema, se restablecen los valores iniciales de sus

propiedades. La variación del estado del sistema se llama **proceso**. Puede parecer que los autores recurren a un método ilegítimo de razonamientos. En la lógica su denominación es un círculo vicioso: lo primero se determina por medio de lo segundo, y lo segundo por medio de lo primero. Gracias a los ejemplos no existe círculo vicioso. El eminente matemático francés E. Borel indicó: "Los mejores diccionarios pretenden determinar el significado de las palabras precisamente por medio de muchos ejemplos. Esto para ellos es la única posibilidad de evitar el círculo vicioso que consiste en la determinación de las palabras mediante palabras".

Continuemos la descripción general de las propiedades. La cantidad de propiedades del sistema es inmensa, pero, en principio, no hay necesidad de medir los valores de todas las propiedades. Es suficiente prefijar los valores de una cantidad **no grande** de propiedades (indiferentemente de cuales), e inevitablemente las demás propiedades adquirirán valores absolutamente determinados. Podemos disponer a nuestra voluntad únicamente de los valores de esta pequeña cantidad de propiedades (independientes). Los valores de todas las demás propiedades ya le serán **impuestos** al sistema. Para los objetivos propuestos por el libro, importa conocer la existencia de relación entre las propiedades. La forma matemática de la relación es necesaria cuando se comienza a calcular.

La ecuación de la relación entre la presión, el volumen y la temperatura del sistema se llama ecuación de estado. En el caso de una solución, a estas tres magnitudes se añade además la composición de la solución.

La propiedad habla de la actualidad del sistema, de su estado. **¡Dado estado del sistema no depende de sus estados anteriores! ¡Sobre el estado actual del sistema no influyen sus estados anteriores! ¡Los estados anteriores del sistema no pueden ser observados en el estado**

actual! Por esta razón, la diferencia entre los valores de las propiedades en dos estados del sistema, inicial y final, depende solamente de los propios estados. En esta diferencia no influyen los estados por los cuales pasó el sistema del estado inicial al final. Es también válida la tesis inversa: si para cualquier (¡para cualquier, no sólo para cierto!) paso del sistema de un estado a otro la variación de la magnitud no depende del camino de paso, sino que depende únicamente de los estados iniciales y finales del sistema, entonces esta magnitud es una propiedad del sistema.

Equilibrio interno no frenado del sistema. Los estados inicial y final del sistema se eligen siempre con los valores de las propiedades **iguales** por toda la extensión e **invariables** con el tiempo. Por qué se hace esta elección, lo explicaremos más tarde. La presión y la temperatura no varían, a pesar de que no existen obstáculos algunos (**frenados**). El estado no varía, puesto que **se han agotado** todas las posibilidades para las variaciones: las presiones se han igualado, las temperaturas se han igualado. Digamos: el sistema se encuentra en **estado de equilibrio interno no frenado**, mecánico y térmico. Semejante estado no varía **por si mismo, sin causas exteriores.** Desplacemos el émbolo a una nueva posición, variemos la temperatura del medio. Entonces, comenzarán a variar la presión y la temperatura del sistema. Esperemos el tiempo suficiente, y los valores de la presión y la temperatura se harán de nuevo **iguales** (pero distintos de los anteriores) en toda la extensión del sistema. Se puede esperar todavía más, pero la presión y la temperatura ya no variarán. El sistema ha llegado otra vez al estado de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. Sobre el estado de equilibrio interno **frenado** hablaremos más tarde, en el capítulo VII.

Trabajo casi estático durante el desplazamiento del émbolo. Volvamos, con más conocimientos, al problema sobre el trabajo durante el desplazamiento del émbolo. Durante el intercambio de movimiento ordenado entre la fuente de trabajo (carga) y el sistema, este último pasó del estado inicial de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico, al estado final de equilibrio interno no frenado, nuevamente mecánico y térmico. Pero sólo los conocimientos de los estados inicial y final del sistema es **insuficiente** para calcular el trabajo por los datos sobre el sistema. El trabajo durante el desplazamiento del émbolo depende del camino de paso del émbolo de su posición inicial a la final. **El trabajo no es una propiedad del sistema. ¡Esto es una deducción extremadamente importante para la termodinámica**!

Para calcular el trabajo durante el desplazamiento del émbolo por los datos sobre el sistema hay que conocer el camino de transición (de paso), es decir, todo el conjunto de estados del sistema al pasar éste de su estado inicial al final. ¿Qué estados son estos? Los estados inicial y final del sistema son los estados de equilibrio interno no frenado. El sistema debe abandonar el estado inicial, pasar por una serie de estados intermedios, intercambiándose de movimiento ordenado con la fuente de trabajo (carga) y alcanzar el estado final. Es necesario establecer la relación entre el émbolo del cilindro y la carga, liberar el émbolo y darle la posibilidad de desplazarse. Se puede también, después de establecer esta relación y de darle al émbolo la posibilidad de desplazarse, conservar invariable el estado inicial del sistema.

La fuente de trabajo, con auxilio de palancas y poleas, puede crear cualquier fuerza en la superficie exterior del émbolo. La fuerza externa es perpendicular a la superficie del émbolo y actúa contra la fuerza interna, la presión del nitrógeno multiplicada por la superficie interior del émbolo. Supongamos que la fuente de trabajo

ha creado una fuerza exterior de igual magnitud que la fuerza interna y de la dirección contraria a esta última. Entonces, el émbolo, después de que se le ha dado la posibilidad de desplazarse, permanecerá en reposo. El nitrógeno, en su estado inicial, se encuentra ahora no sólo en equilibrio mecánico interno no frenado, sino que también en estado de equilibrio mecánico **externo**. No existen obstáculos que impidan el desplazamiento del émbolo: no existe rozamiento entre el émbolo y las paredes del cilindro.

Pero, ya es hora de empezar a desplazar el émbolo, digamos, hacia dentro del cilindro. La carga debe ejercer presión sobre la superficie exterior del émbolo con una fuerza mayor que la fuerza creada por el gas sobre la superficie interior del émbolo. Si la fuerza externa es notablemente mayor que la fuerza interna, el émbolo se desplazará dentro del cilindro con una velocidad considerable. Ante todo se comprimirá la capa de gas inmediatamente en la superficie interior del émbolo. La presión (densidad) en las capas más lejanas, al principio del desplazamiento del émbolo, no varía. Se excluye la igualación infinítamente rápida (instantánea) de la presión (densidad) por toda la masa del gas: esto está prohibido por una de las leyes principales de la naturaleza. Para la igualación de la presión por toda la masa del gas hace falta tiempo. En el período de igualación el sistema no se encontrará en estado de equilibrio interno. Si además el émbolo continúa su desplazamiento hacia el interior del cilindro con una velocidad notable, entonces el sistema no alcanzará, en general, el estado de equilibrio interno no frenado antes de que el émbolo se pare en su posición final.

¿Qué se debe hacer (y, ¿se puede hacer esto?) para que durante el desplazamiento del émbolo el sistema **permanezca** en el estado de equilibrio mecánico interno no frenado? Las necesidades de la ingeniería

han exigido la solución de este problema. Este no es el primero ni el último caso en la historia de la termodinámica, cuando la práctica de ingeniería exigió la solución de los problemas científicos más importantes. Pero la termodinámica pagó con creces a la práctica su deuda. El émbolo se ha desplazado con una velocidad considerable hacia dentro del cilindro a la distancia dada. La presión en la capa de gas contigua a la superficie interior del émbolo, ha aumentado. Esta presión es **superior** a la presión que se crearía en el gas para el mismo desplazamiento del émbolo pero si en el gas se hubiera establecido el estado de equilibrio mecánico interno. No obstante, este estado **no** se ha establecido, no hubo tiempo suficiente. Para el desplazamiento del émbolo es necesario vencer una presión **mayor** del gas, consumir un trabajo mayor en su compresión. La carga **ha descendido a una distancia mayor** que en el caso en que se hubiera logrado comprimir el gas de tal modo que diese tiempo a establecerse el equilibrio mecánico interno durante el desplazamiento del émbolo.

Describamos ahora los procesos que ocurren en el gas al sacar el émbolo del cilindro con una velocidad considerable a una distancia dada. El gas, en la capa inmediata a la superficie interior del émbolo, se rarifica. La presión en esta capa será **menor** que la presión que se crearía, para el mismo desplazamiento del émbolo, si en el gas se hubiera establecido el equilibrio mecánico interno. El émbolo vence durante su desplazamiento una fuerza externa **menor** creada por la carga. El gas realiza, durante su expansión, un trabajo **menor**. La carga se elevará a una altura **menor** que en el caso en que se hubiera logrado expansionar el gas en estado de equilibrio mecánico interno estacionario. Al perturbar el equilibrio mecánico interno, para la **compresión** del gas se consume **más** trabajo, mientras

que de la **expansión** del gas se obtiene **menos** trabajo que en los casos cuando al variar el volumen del gas se establece el equilibrio mecánico interno. Gastar más de lo necesario y obtener menos de lo que se puede, significa una mala administración. La causa de mayores gastos y menores ingresos radica en la perturbación del equilibrio mecánico interno. Pero el equilibrio mecánico interno era al principio un equilibrio **no frenado.** Por sí mismo él no pudo perturbarse. En efecto, el equilibrio interno se perturbó debido a que se perturbó el equilibrio externo. La fuerza, creada por el gas en la superficie interior del émbolo, y la fuerza, creada por la carga en la superficie exterior del émbolo, se diferenciaban considerablemente la una de la otra. Por lo tanto, el émbolo se desplazaba con una velocidad considerable. El establecimiento del equilibrio interno se retrasaba con respecto al desplazamiento del émbolo. De aquí todas las desgracias. Conclusión: es necesario disminuir la velocidad de desplazamiento del émbolo.

Para ello el émbolo debe desplazarse en una condición próxima a la condición de equilibrio mecánico externo. Cuanto más próxima a ésta, tanto mejor. Cuanto más despacio se desplace el émbolo, tanto con mayor seguridad se alcanzará el equilibrio mecánico interno. Pero más próxima que el exacto cumplimiento de la condición del equilibrio mecánico exterior, no puede ser. El desplazamiento del émbolo con la observación exacta de la condición de equilibrio mecánico externo es el ideal (el mínimo gasto y el máximo ingreso) de administración. Superar este límite es imposible. Conviene objetar: cumpliendo exactamente la condición de equilibrio mecánico externo, siendo iguales las fuerzas interna y externa, el émbolo no se desplazará, sino que permanecerá parado. Esto es justo. Pero la diferencia entre las fuerzas interna y externa se puede

hacer muy pequeña, tan pequeña como se desee (el matemático dirá: infinitesimal). Las condiciones se diferenciarán infinitamente poco de las condiciones de equilibrio. El émbolo se desplazará con una velocidad infinitesimal. El establecimiento del equilibrio interno obligatoriamente seguirá a los desplazamientos del émbolo. Nosotros diremos: el émbolo se desplaza en condiciones casi estáticas. El desplazamiento casi estático del émbolo es cuanto se quiera próximo al desplazamiento ideal, cuando se establecen exactamente el equilibrio mecánico interno y el equilibrio mecánico externo. El pago por la mayor proximidad al equilibrio es el mayor tiempo gastado en el desplazamiento del émbolo.

Ahora se puede resolver el problema, planteado ya hace tiempo: calcular el trabajo durante el desplazamiento del émbolo **a base de los datos sobre el sistema.**

Trabajo volumétrico casi estático del ciclo isotérmico. Al realizar el experimento casi estáticamente, la densidad del gas es igual en todas las partes. Por esto la posición del émbolo queda determinada por el volumen total del gas. (El volumen total es igual a toda la masa de gas dividida por su densidad). En lo sucesivo, en lugar de hablar de la posición del émbolo hablaremos del volumen del gas, del volumen del sistema. El volumen total del gas será una de las variables independientes que determinan en estado del gas (en equilibrio interno no frenado).

La segunda propiedad independiente es la temperatura. Sea que el volumen del gas varía casi estáticamente a temperatura constante. Fabriquemos un cilindro de plata. La plata es el metal que mejor conduce el calor. Metamos el cilindro en una mezcla de hielo y agua. La temperatura de esta mezcla es constante y no varía mientras hay agua y hielo. La mezcla de agua y hielo es un ejemplo de un **termostato.**

La variación casi estática del volumen del gas transcurre muy despacio. El gas dentro del cilindro siempre tiene tiempo de adquirir la temperatura del termostato por toda la masa de gas, a pesar del desplazamiento del émbolo. Adelantándonos, diremos: el gas se encuentra en estado de equilibrio térmico interno no frenado y en estado de equilibrio térmico externo. A causa de la constancia de la temperatura, la presión del nitrógeno depende sólo del volumen del nitrógeno: la presión aumenta al disminuir el volumen, y disminuye al aumentar el volumen. Con el fin de no complicar la matemática y destacar en primer plano la física, cambiemos el sistema: en lugar de nitrógeno metamos en el cilindro una mezcla de líquido puro y de su vapor. El vapor que se encuentra en contacto con el líquido se llama vapor saturado. Su presión (para la sustancia pura) depende únicamente de la temperatura. La variación del volumen total de la mezcla varía sólo la relación entre el vapor y el líquido: al aumentar el volumen total el líquido se evapora y se transforma en vapor saturado; al disminuir el volumen total el vapor saturado se condensa y la cantidad de líquido aumenta. Mientras la temperatura es constante, es también constante la presión.

De acuerdo con la ecuación (*1*), el trabajo es igual a la fuerza multiplicada por el desplazamiento. La fuerza es igual a la presión del vapor saturado multiplicada por el área del émbolo. Entonces, el trabajo es igual a:

(*trabajo durante la variación casi estática del volumen del sistema a presión constante*) = (*presión constante del sistema*) × (*área del émbolo*) × (*desplazamiento del émbolo*). . . . .(*3*)

El producto del área del émbolo por su desplazamiento es igual a la variación del volumen del sistema durante el desplazamiento. Entonces,

durante la variación casi estática del volumen (*trabajo*

del sistema a presión constante) = (*presión constante del sistema*) × (*variación del volumen del sistema*) . . (*4*)

La ecuación (*4*) siempre es válida, si al variar el volumen la presión es constante. No importa cómo se logra la constancia de la presión. Por ejemplo, al variar el volumen del gas se puede de tal modo cambiar la temperatura del gas (para ello se debe disponer de un juego de termostatos) que para cada posición del émbolo la presión permanezca constante. Entonces, el trabajo durante la variación del volumen (llamémoslo **trabajo volumétrico**) se calculara legítimamente por medio de la fórmula (*4*).

Al aumentar el volumen del sistema la variación de su volumen tiene signo positivo. La presión es siempre una magnitud positiva. El trabajo, entonces, también tiene signo positivo: el sistema realiza un trabajo con la fuente de trabajo, es decir, eleva la carga venciendo su peso. Al disminuir el volumen del sistema, la variación de su volumen es negativa. El trabajo, entonces, también adquiere signo negativo: la carga, descendiendo, realiza un trabajo sobre el sistema venciendo su presión.

De la ecuación (*4*) se saca la conclusión. El estado inicial del sistema es, como siempre, un estado de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. Variemos casi estáticamente el volumen del sistema a temperatura constante.

El sistema se ha elegido tal, que la presión depende sólo de la temperatura, y no depende del volumen total del sistema. Llevemos el sistema hasta su estado final (¡todo el tiempo casi estáticamente!) y hagamos regresar el sistema a su estado inicial (¡de nuevo casi estáticamente!). El trabajo volumétrico total de este proceso es igual, en virtud de la ecuación (*4*), a cero.

El proceso examinado se llama proceso cíclico o ciclo (de la palabra griega *kyklos* que significa rueda). Pero, en el caso en cuestión la rueda se ha degenerado en una

línea: el sistema ha regresado del estado final al inicial, pasando por un camino ya recorrido una vez, pero en el sentido contrario. En el caso general del ciclo el sistema regresa del estado final al inicial por un camino distinto del que pasó del estado inicial al final.

El ciclo isotérmico casi estático permanece degenerado también cuando la presión del sistema, siendo constante la temperatura, depende del volumen total del sistema. Cada tramo pequeño del camino el sistema lo pasará dos veces, pero, por necesidad, en sentidos contrarios. En el pequeño tramo del camino la presión (que es casi constante) depende sólo del volumen total del sistema. El propio volumen del sistema no depende del sentido del ciclo.

La variación del volumen del sistema sí que depende del sentido del ciclo. Al cambiar el sentido del ciclo, cambia por el contrario el signo de variación del volumen. Por esta razón, el trabajo total en cada tramo pequeño del camino es igual a cero. También es igual a cero el trabajo total para todo el ciclo. Así pues: si la presión del sistema depende sólo de la temperatura y del volumen, entonces el trabajo volumétrico **del ciclo isotérmico casi estático es igual a cero** (de la palabra griega *isos* que significa igual).

La generalización de esta tesis importante sucederá. Ahora calcularemos el trabajo volumétrico del ciclo no isotérmico casi estático.

Trabajo volumétrico casi estático del ciclo no isotérmico. El sistema es el mismo de antes: una mezcla de líquido puro y de su vapor saturado. El ciclo no isotérmico casi estático se compone de cuatro etapas. El estado inicial del sistema es un estado de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. En la primera etapa del ciclo el sistema deja este estado y pasa, con variación del volumen, al segundo estado, que de nuevo es un estado

de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. El paso de un estado a otro es casi estático, a temperatura constante y, por lo tanto, a presión constante. El trabajo volumétrico en la primera etapa se calcula valiéndose de la ecuación (*4*):

(*trabajo volumétrico isotérmico casi estático en la primera etapa del proceso*) = (*presión constante del sistema a la temperatura de la primera etapa*) × (*variación del volumen total del sistema en la primera etapa*) . . .(*5*)

En la comunidad de los razonamientos no influye si aumenta o disminuye el volumen del sistema. Supongamos que el sistema se expansiona y vence el peso de la carga, o sea, eleva la carga.

En la siguiente etapa varía la temperatura, permaneciendo constante el volumen del sistema en su segundo estado. En la comunidad de los razonamientos no influye si aumenta o disminuye la temperatura. Admitamos que ésta disminuye. Entonces, permaneciendo constante el volumen total del sistema, una parte del vapor saturado se condensa y la presión se reduce. La presión se determinará por la nueva temperatura, más baja, del tercer estado. Dicho estado es de nuevo un estado de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. El trabajo volumétrico es igual a cero. El volumen total del sistema no varió, la carga no se desplazó.

En la tercera etapa el sistema pasa, con disminución del volumen, del tercer estado al cuarto estado de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. Durante el paso la temperatura es constante, más baja que en la primera etapa. Por consiguiente, la presión constante también es más baja que en la primera etapa. La tercera etapa finalizará cuando el volumen total del sistema se haga igual al volumen total del sistema en el primer estado inicial. De este modo, la variación del volumen total del sistema en la tercera etapa es de igual magnitud y de signo contrario a la variación del volumen total

en la primera etapa. El sistema se comprime. El peso de la carga vence la presión del sistema. La carga desciende, pero menos de lo que se elevó en la primera etapa del proceso: la presión en la tercera etapa es menor que la presión en la primera etapa. El trabajo volumétrico casi estático en la tercera etapa se calcula por medio de la ecuación (*4*):

(*trabajo volumétrico isotérmico casi estático en la tercera etapa del proceso*)=(*presión constante del sistema a la temperatura de la tercera etapa*) × (*variación del volumen total del sistema en la tercera etapa*) . . .(*6*)

En la cuarta etapa la temperatura se eleva permaneciendo constante el volumen total. Este es el mismo en los estados cuarto y primero. Parte del líquido se evapora y pasa al vapor saturado. La presión aumenta y alcanza la presión del primer estado. El trabajo volumétrico es igual a cero.

El sistema ha realizado un ciclo casi estático **no isotérmico.** El trabajo se diferencia de cero en la primera y tercera etapas, y es igual a cero en la segunda y cuarta etapas.

El trabajo total del ciclo se halla sumando los trabajos de la primera y tercera etapas. La presión en la primera etapa es mayor que la presión en la tercera etapa. La variación del volumen en la primera etapa es de igual magnitud y de signo contrario a la variación del volumen de la tercera etapa. El signo de la variación del volumen en la primera etapa es positivo (el sistema se expansiona), en la tercera etapa el signo es negativo (el sistema se comprime). Entonces:

(*trabajo total del ciclo no isotérmico casi estático*)= =(*diferencia de presiones correspondientes a las temperaturas de la primera y tercera etapas*)×(*variación del volumen total en la primera etapa*) . . . . . (*7*)

El ciclo no es degenerado: el sistema ha regresado al estado inicial por un camino nuevo, sin repetir en el sen-

tido contrario todas las etapas del camino ya pasado una vez. Para ello el ciclo casi estático debe ser obligatoriamente no isotérmico. El carácter no isotérmico del ciclo es una condición necesaria para eliminar la degeneración, pero no suficiente. También el ciclo casi estático no isotérmico, si se desea, puede ser transformado en degenerado: se debe regresar al estado inicial por un camino ya pasado una vez. En el proceso casi estático, si es posible el camino directo, siempre es realizable el camino de regreso. El trabajo volumétrico total de cualquier ciclo casi estático degenerado siempre es igual a cero.

El sistema ha vencido el peso de la carga y la ha elevado (en la tercera etapa la carga descendía). ¡Después de finalizar el ciclo el sistema es claro, no varió!

El ciclo casi estático considerado se puede realizar también en dirección contraria: primer estado inicial → cuarto → tercero → segundo → primer estado con la finalización del proceso cíclico. La cantidad total de trabajo es la misma que antes, pero ahora la carga realizará trabajo sobre el sistema: la carga descenderá (al pasar del cuarto estado al tercero la carga asciende). En el segundo ciclo la carga descenderá en la misma magnitud que ascenderá en el primer ciclo.

El propio sistema, al finalizar el ciclo, no ha cambiado. La ausencia de variaciones en el sistema no es extraño. Así debe ser de acuerdo con la propia definición del ciclo. Asombra otra cosa: por ahora se ven variaciones sólo en la fuente de trabajo. Al comienzo del ciclo la carga se encontraba **en reposo** a un nivel, y al final del ciclo, a otro nivel. De acuerdo con las leyes de la mecánica los cambios que tuvieron lugar con la carga son imposibles si se limitan solamente a la carga. La carga, si se encuentra en reposo, puede por sí mismo descender desde un nivel más alto hasta un nivel más bajo. Pero la carga

alcanzará el nivel más bajo con una velocidad determinada (ésta depende de la diferencia de alturas). Esta velocidad no puede ser de ninguna manera igual a cero.

De la misma manera, la carga, si ésta descansa a un nivel más bajo, no puede por sí misma alcanzar un nivel más alto.

La carga debe poseer una velocidad determinada, dirigida hacia arriba. Entonces, ella podrá alcanzar un nivel tal, en el cual su velocidad se hará igual a cero. Los autores han relatado las leyes de caída de los cuerpos pesados, descubiertas en el año 1604 por G. Galileo (1564–1642).

¿Cómo explicar todo esto? Es necesario revelar unas variaciones **suplementarias.** En el propio sistema, después de finalizar el ciclo, éstas no pueden existir, y buscarlas aquí no tiene sentido. ¿Dónde buscar las variaciones? ¡**Fuera de los límites del sistema**! ¡Unicamente allí pueden existir estas variaciones! Fuera de los límites del sistema se encuentran también los **termostatos.**

Trabajo volumétrico no estático. El proceso no estático (desequilibrado), de acuerdo con su denominación, no es un proceso casi estático. Para realizar el proceso no estático, hace solamente falta no tomar las medidas necesarias para el caso de proceso casi estático. Describamos el proceso isotérmico no estático en el cual varía el volumen total del sistema. Pero antes expliquemos como se debe comprender el carácter isotérmico del proceso no estático. Al realizar el proceso isotérmico casi estático la temperatura exterior permanecía constante, y la temperatura del sistema era en todas las partes la misma e (casi) igual a la temperatura exterior. Al describir el proceso casi estático da lo mismo qué temperatura indicar, la del termostato o la del sistema. Durante el proceso isotérmico no estático la cosa es diferente. La temperatura del sistema puede

variar de una parte del sistema a otra. Bajo el concepto de carácter isotérmico del proceso no estático se debe comprender la constancia de la temperatura exterior, es decir, de la temperatura del termostato en el curso de todo el proceso.

El sistema ha pasado de manera no estática e isotérmica del estado inicial al final. Ambos estados son de equilibrio interno no frenado, mecánico y térmico. La temperatura es la misma (e igual a la temperatura del termostato) en ambos estados, pero el volumen del estado inicial es menor que el volumen del estado final.

El sistema se puede hacer pasar del estado inicial anterior al estado final anterior también de manera isotérmica casi estática. Al aumentar isotérmicamente y casi estáticamente el volumen del sistema, éste realiza más trabajo volumétrico que en el caso de proceso isotérmico no estático. En el proceso casi estático la carga se elevará a una altura mayor que en el proceso no estático. Durante el proceso no estático se puede no realizar en absoluto trabajo: es suficiente interrumpir la relación entre el émbolo y la carga y darle al émbolo la posibilidad de desplazarse a la posición final sin contrapresión (ésta es creada por la carga) sobre la superficie exterior del émbolo. La carga no se moverá del sitio y el trabajo es igual a cero.

¡El aumento no estático del volumen del gas ha tenido lugar **por sí mismo**!

¡Todo está bien! ¿Pero, de dónde sabemos que el estado del sistema es el mismo? Aquí se necesitó de la exigencia de que al comienzo (final) del proceso el sistema debe encontrarse en estado de equilibrio interno no frenado. En este caso es suficiente reproducir los valores de una pequeña cantidad de propiedades del sistema, y se restablecerá **todo** el estado del sistema. ¿Pero, y si el sistema no se encuentra en estado de equilibrio interno?

¿Cómo restablecer entonces el estado del sistema? La termodinámica no resuelve estos problemas. Los estados con los que opera la termodinámica son estados de equilibrio interno. El paso de un estado de equilibrio interno a otro estado de equilibrio interno puede ser no estático, desequilibrado. Pero en el caso de este paso, la termodinámica no estudia los estados intermedios. A ella le interesa otra cosa: el resultado total del proceso no estático, por ejemplo, la cantidad total de trabajo volumétrico.

Esta cantidad se calcula según las variaciones en la fuente de trabajo, a base de las variaciones de la posición de la carga.

Volvamos al proceso isotérmico no estático. Hagamos regresar al sistema, de nuevo por vía isotérmica no estática, a la posición inicial. El volumen del sistema ha disminuido hasta el volumen del estado inicial. El peso de la carga ha vencido la presión del sistema, y la carga ha descendido más, que lo que hubiera descendido en el caso de proceso isotérmico casi estático. Durante la compresión isotérmica no estática se ha gastado más trabajo que durante la compresión isotérmico casi estática. De la expansión isotérmica no estática del sistema se ha obtenido menos trabajo del que se podría haber obtenido; en la compresión del sistema se ha consumido más trabajo del que se podría haber consumido. En total, en el ciclo isotérmico no estático **se consume** trabajo. Después de finalizar el ciclo isotérmico no estático la carga descansa a un nivel **más bajo** que hasta el comienzo del ciclo.

El trabajo volumétrico total del ciclo isotérmico casi estático siempre es igual a cero a causa de la degeneración de este ciclo. Durante el proceso casi estático y siendo constante la temperatura, la presión del sistema queda totalmente determinada por la posición del émbolo (es decir, por el volumen total del sistema) y no depende

del sentido de su desplazamiento (y de su velocidad). Pero el signo de la variación del volumen cambia por el contrario, si se cambia el sentido de movimiento del émbolo. El ciclo isotérmico no estático es ya no degenerado. La posición del émbolo, siendo constante la temperatura, no determina la presión del sistema incluso en la capa inmediatamente en la superficie interior del émbolo.

La presión en esta capa depende del sentido y de la velocidad de movimiento del émbolo. Pero la degeneración se elimina de tal modo, que **en el ciclo isotérmico no estático en total siempre se consume trabajo y ¡nunca se obtiene**! (Mientras el proceso es la variación del volumen a temperatura constante). Independientemente del sentido en que se realiza el ciclo isotérmico no estático, después de su finalización la carga siempre se desplazará hacia abajo, pero nunca hacia arriba.

¿Cómo distinguir el ciclo isotérmico casi estático del ciclo isotérmico no estático? Conocemos el nivel inicial de la carga (en reposo). Se sabe que el sistema ha realizado un ciclo isotérmico, o sea, que ha variado el volumen total del sistema. ¿Se puede establecer si el ciclo ha sido casi estático o no estático? **¡Se puede!** Solamente hace falta echar una mirada al nivel final de la carga (en reposo). Si este nivel es el mismo que el inicial, entonces el ciclo era casi estático. Si el nivel final de la carga es menor que el nivel inicial, entonces el ciclo era no estático.

¿Y si la carga ha ascendido? **¡Durante el ciclo isotérmico la carga nunca puede ascender**! La termodinámica posee la capacidad de un buen juez de instrucción. A base de un pequeño número de "pruebas" restablece exactamente los acontecimientos, sobre los cuales no dispone de datos.

Señalemos la importancia que tiene la temperatura incluso en los procesos ordinarios. Tenía razón el físico que dijo: "El concepto de temperatura predomina sobre toda la teoría del calor".

Expansión isotérmica espontánea del sistema. Pensar en fenómenos al parecer evidentes es siempre arriesgado: a veces se puede obtener un resultado científico no esperado, pero con más frecuencia se puede no obtener resultado alguno. Pero hay que arriesgarse. Un científico inglés dijo: "El método más seguro de no pescar ni un pez, es no ir a pescar".

Para la expansión isotérmica del gas (sistema) no hay necesidad de la relación entre el sistema y la fuente de trabajo. El sistema se expansiona **espontáneamente**, sin participación de la fuente de trabajo. Esta expansión es un proceso no estático.

Nadie observó nunca la compresión isotérmica espontánea del sistema. Sin relación entre el sistema y la fuente de trabajo el sistema nunca se comprimirá.

El volumen del sistema puede aumentar espontáneamente sin obtener trabajo alguno. Pero durante la expansión isotérmica casi estática del sistema se puede obtener la máxima cantidad de trabajo. Arriesgémonos, a base de un ejemplo evidente, a admitir que: el proceso isotérmico puede transcurrir espontáneamente, si realizando el proceso casi estáticamente, se obtiene trabajo; si realizando el proceso casi estáticamente, se gasta trabajo, entonces se excluye la marcha espontánea del proceso. El problema de la marcha espontánea del proceso isotérmico se reduciría al cálculo del trabajo. Pero ya es hora de dar a conocer a los lectores la temperatura.

Capítulo II

Temperatura

Las fuentes de los primeros indicios sobre la temperatura es el sentimiento de calor y frío con todos los continuos acrecentamientos y debilitamientos de estos sentimientos.

La temperatura como propiedad intensiva. ¿Cuáles de los indicios divulgados son de importancia para comprender qué es la temperatura? Llenemos un barril con el agua fría de los baldes. La suma de los volúmenes de agua en los baldes es igual al volumen del barril. Pero, por mucho agua fría que se eche al barril, no resultará agua caliente. Este razonamiento no es en absoluto ridículo ni ingenuo, y este experimento no es evidente de por sí. Es una ley muy importante de la naturaleza. Simplemente estamos acostumbrados a ella. "La física es un gran triunfo de la inteligencia humana. Pero ella se desarrollaba con frecuencia en relación con el estudio de las trivialidades imaginarias" (G. P. Thomson).

De muchos palos cortos se puede formar uno largo, si se unen a tope entre sí. La largura, el volumen son propiedades del sistema. Pero ahora añademos: la largura, el volumen, el área, la masa, son ejemplos de propiedades extensivas (de la palabra latina *extensivus* que significa largo). Las magnitudes extensivas se adicionan. El método de medición de estas magnitudes se basa en la ley de su adición. La medición de una magnitud extensiva no es más que su comparación con otra magnitud homogénea a ella (la largura con largura, el área con área, el volumen con volumen, la masa con masa, etc.).

No se puede medir la temperatura así como se mide la largura, el área, el volumen, la masa: las temperaturas no se adicionan. Es imposible una unidad de temperatura mediante la cual se puede medir inmediatamente cualquier temperatura. La temperatura es un ejemplo de las propiedades intensivas del sistema (de la palabra latina *intensivus* que significa intensivo o intenso). La ley de adición no es aplicable a la temperatura. Si se divide (mentalmente) una barra de hierro en unas cuantas partes, la temperatura de cada una de estas partes no variará. La longitud de cada una de las partes sí que variará. Establecer inmediatamente la relación numérica entre las distintas temperaturas es imposible y no tiene sentido. ¿Pero, cómo, entonces, medir la temperatura si no se puede utilizar el método útil para las magnitudes extensivas? La tarea ha resultado no fácil. La historia dice: la geometría apareció miles de años antes que la termometría.

Termoscopio. El eminente fisiólogo francés Cl. Bernard (1813–1878) emitió la idea: "Ordinariamente se llama descubrimiento al conocimiento de un nuevo hecho. Pero yo pienso que la idea enlazada con este hecho es, en realidad, un descubrimiento. Toda iniciativa experimental está incluida en la idea. Ella provoca el experimento". Recordemos esta idea. Esta permitirá evalorar correctamente la invención del termoscopio (de la palabra griega *skopeo* que significa miro) por Galileo (probablemente en el año 1592).

Ya se conocía hace mucho la relación entre el cambio de las sensaciones de calor, que provoca en nosotros un cuerpo cualquiera, y las variaciones en el propio cuerpo. Antes que nada se notó (era lo más fácil de notar) la variación del volumen del aire. Llegaron hasta nuestros tiempos las descripciones de los instrumentos antiguos. Estos fueron construidos por Herón de Alejandría (su-

puestamente en el s. I d. de n. e.) y Filón de Bizancio (supuestamente en el s. II a. de n. e.). El funcionamiento de estos instrumentos se basaba precisamente en la variación del volumen del aire al ser calentado y enfriado.

El instrumento de Filón (fig. 4) es una esfera de plomo hueca con un tubo que alcanza el fondo. El otro extremo del tubo se introducía en un vaso abierto. Hasta la mitad de la esfera de plomo se echaba agua y sobre ésta se encontraba el aire. La esfera se ponía al sol. El aire se expansionaba y desalojaba el agua fuera de la esfera. El agua pasaba por el tubo al vaso abierto. El instrumento se ponía a la sombra. El aire se comprimía. El agua pasaba de nuevo del vaso abierto a la esfera.

El termoscopio de Galileo era (fig. 5) más simple que el instrumento de Filón y estaba compuesto de una bola de vidrio y un tubo estrecho de vidrio soldado a la bola. Se calentaba la bola en las manos y se sumergía el extremo del tubo en el agua contenida en un vaso. Una vez enfriada la bola el agua ascendía en el tubo por encima del nivel en el vaso. A fin de que la observación fuera más cómoda al tubo se fijaba una escala con graduaciones echas arbitrariamente.

El termoscopio permitía juzgar cualitativamente sobre el aumento o la disminución de la temperatura por los desplazamientos del nivel del agua en el tubo. Además, la apreciación cualitativa podría también ser unívoca solamente cuando al variar la temperatura no variaba la presión atmosférica. El instrumento es simple e inexacto, y, no obstante, se puede decir sin exagerar que: la termometría científica y, por consiguiente, la termodinámica comienzan cuando Galileo inventó el primer termoscopio. La creación del termoscopio está relacionada con la idea genial de Galileo: juzgar sobre las variaciones de la temperatura por otras variaciones men-

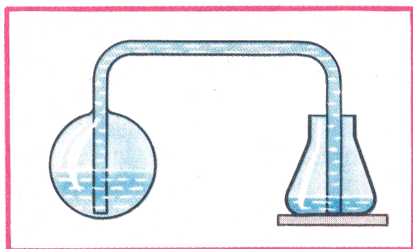


Fig. 4. **Aparato de Filón.**

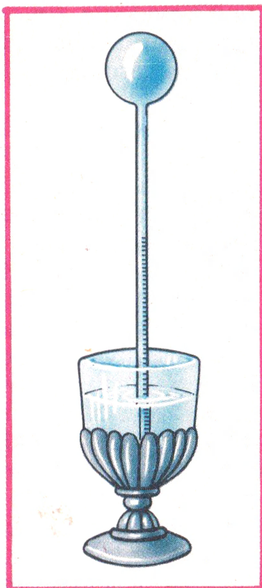


Fig. 5. **Termoscopio de Galileo.**

surables en los cuerpos. Esta idea se conservó cuando se empezó a pasar del termoscopio al termómetro (de la palabra griega *metron* que significa medida). La idea resolvió todo y dio éxito.

Equilibrio térmico. Fue suficiente el termoscopio para descubrir una de las cuatro leyes fundamentales de la termodinámica: la ley del equilibrio térmico. No es posible relacionar el descubrimiento de esta ley con uno o varios nombres y fijar la fecha de este descubrimiento. Muchos investigadores, que se dedicaban a los problemas de la termometría, no siempre caían en la cuenta de que el equilibrio térmico es una ley basada en el experimento, y consideraban este equilibrio como un fenó-

meno evidente. En realidad, la medición de la temperatura con ayuda de los termoscopios (y más tarde con los termómetros) se basa en la ley del equilibrio térmico.

A principios de la segunda mitad del siglo XVIII J. Black (1728–1799) formuló claramente la ley del equilibrio térmico con la indicación de las condiciones en las cuales él puede establecerse: "...Todos los cuerpos que se comunican libremente unos con otros y no están sometidos a la desigualdad de las condiciones exteriores, adquieren una misma temperatura. Esta es indicada por el termoscopio. Todos los cuerpos adquieren la temperatura del medio ambiente. El empleo de los termoscopios nos ha enseñado lo siguiente. Supongamos que 1000 o más géneros distintos de materia: metales, piedras, sales, madera, corcho, plumas, lana, agua y toda una serie de otros líquidos, poseen inicialmente distintas temperaturas. Coloquemos todos estos cuerpos en una habitación sin ventanas, no iluminada por el sol. El calor se transmitirá de los cuerpos más calientes a los más fríos en el transcurso, posiblemente, de unas cuantas horas y de todo un día. Al final de este período apliquemos el termoscopio sucesivamente a cada uno de los cuerpos. La indicación del termoscopio será exactamente la misma".

Black examinó el ejemplo cuando el equilibrio térmico se estableció entre distintos cuerpos. En este caso, otro cuerpo cualquiera (en el ejemplo examinado el termoscopio) al alcanzar el equilibrio térmico con uno de los cuerpos enumerados, se encontrará en equilibrio térmico con todos los demás cuerpos. Es justa también la tesis inversa. Supongamos que un cuerpo cualquiera, por ejemplo el termoscopio, se encuentra en equilibrio térmico con cada uno de los cuerpos aislados uno de otro. El establecimiento de contacto entre los cuerpos, así como en el ejemplo de Black, no proporcionará

en ellos el cambio de la temperatura. Muchos, hasta hoy día, consideran ambas tesis como evidentes. Este punto de vista es erróneo. La ley del equilibrio térmico, como toda ley, se basa en el experimento. El genial físico M. Planck (1858–1947), que hizo mucho también para la termodinámica, indicó: "El hecho de que dos cuerpos, encontrándose en equilibrio térmico con un tercer cuerpo, se encuentran en equilibrio térmico también entre sí, en general no es comprensible por sí mismo, pero es formidable e importante".

La ley del equilibrio térmico permite de manera única medir la temperatura con auxilio de termoscopios (termómetros). El termoscopio (termómetro) muestra su propia temperatura. Ella es igual a la temperatura del cuerpo con el cual el termoscopio (termómetro) se encuentra en equilibrio térmico. En el capítulo I se anticiparon los resultados descritos por Black. La habitación sin ventanas, no iluminada por el sol, es un termostato. Después de unas cuantas horas o un día de espera, cada cuerpo alcanza el estado de equilibrio térmico interno no frenado y el estado de equilibrio térmico externo.

Termómetro. ¿Qué se tenía que hacer para transformar el termoscopio en termómetro? ¿Cómo cumplir el programa fijado por el propio Galileo: "Medir todo lo que es mensurable y pretender hacer mensurable todo lo que por ahora no lo es"?

R. Boyle (1627–1691) escribió: "Estos termoscopios sometidos a la acción de la atmósfera de distinto peso, así como al calor y al frío, pueden desorientarnos fácilmente, si nosotros no determinamos simultáneamente con ayuda de otro instrumento el peso de la atmósfera". El otro instrumento es el barómetro. El barómetro fue inventado en el año 1644 por E. Torricelli (1608–1647). El propio Boyle descubrió en el año 1661

la dependencia entre la presión y el volumen del gas a temperatura constante. El barómetro y la ley de Boyle permiten tomar en cuenta como influyen las variaciones de la presión del aire en las indicaciones del termoscopio. Pero mejor que hacer correcciones por la variación de la presión, es crear un termoscopio que no necesite estas correcciones. Históricamente así sucedió. Ya antes de los trabajos de Torricelli y Boyle inventaron el termómetro de líquido (1631), hablando más exactamente, también un termoscopio. Sus indicaciones prácticamente no dependían de la variación de la presión barométrica. El termómetro de líquido es el instrumento de Galileo invertido, llenado, en lugar de aire, al principio, de agua, luego de alcohol, de otros líquidos y, por fin, de mercurio. El mercurio resultó una sustancia termométrica muy cómoda. Un físico del siglo XVIII declaró entusiasmado: "¡Por cierto la naturaleza ha creado el mercurio para fabricar termómetros!"

El extremo del tubo termométrico se dejaba, al principio, abierto (influyó el origen del termoscopio de Galileo) y después se empezó a soldarlo. Pero las tareas que debían ser resueltas, no terminaron con esto. Se debía expresar las indicaciones del termoscopio, es decir, la posición del extremo de la columna de mercurio, con cifras. En Florencia existía, un breve tiempo, la Academia de investigaciones experimentales (1657–1667). Los académicos florentinos convirtieron el termómetro de líquido en un instrumento preciso (fig. 7). La mayoría de ellos fueron en el pasado discípulos de Galileo.

Fig. 6. **Modelo del termómetro florenciano.** En el siglo XVII los científicos comenzaron a medir la temperatura con ayuda del termómetro, y mucha gente adornaba sus viviendas con termómetros. De aquí el afán de los sopladores de vidrio por crear termómetros con el mayor adorno posible, a veces en perjuicio de su destino directo.


0°
100°

Los académicos florentinos descubrieron que en la mezcla de agua y hielo un mismo termómetro indica siempre lo mismo. De aquí surgió la noción de estados (puntos) con temperatura constante. La temperatura de la mezcla no depende de la correlación de las cantidades de agua e hielo. Para la precisión de las mediciones de la temperatura en el siglo XVII no se podía notar si variaba o no la temperatura al variar la presión barométrica. El descubrimiento del segundo punto constante, o sea, la temperatura de ebullición del agua, exigió mucho más tiempo. La temperatura de ebullición depende notablemente de la presión barométrica. En el año 1724 esto fue establecido definitivamente por el soplador de vidrio G. D. Fahrenheit (1686–1736).

Los instrumentos y aparatos científicos del siglo XVII y de la primera mitad del siglo XVIII eran casi exclusivamente de vidrio. Por esta razón, el nivel de la industria vidriera y el arte de los sopladores de vidrio influían esencialmente en los logros de los investigadores. Fahrenheit participaba en importantes experimentos (1732) que llevaron a Black (1760) al concepto de capacidad calorífica.

El descubrimiento de dos puntos constantes fue empleado para comparar el nivel del líquido en el tubo del termómetro con la temperatura del cuerpo. La variación de la longitud de la columna de líquido al aumentar la temperatura desde el punto de fusión del hielo hasta el punto de ebullición del agua (a la presión de una atmósfera) se dividía en un número arbitrario de partes iguales: grados. La partición se continuó también por abajo y por arriba de los dos puntos constantes. Este principio de construcción de la escala termométrica fue empleado con éxito por Fahrenheit. El triunfo final de este principio (1742) está relacionado con el nombre de A. Celsio (1701–1744).

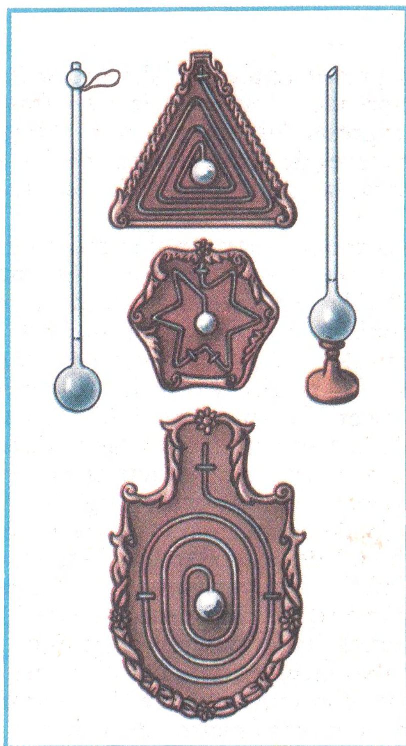


Fig. 7. **Termómetros de líquido del siglo XVII.**

El disignó la temperatura de fusión del hielo por 100 grados y la temperatura de ebullición del agua por cero grados e introdujo para el empleo general la escala centígrada (escala Celsio) de temperaturas. Pero, poco tiempo después (1750), estas designaciones se cambiaron de lugar. Esta escala se emplea ya más de 200 años en casi todo el mundo.

Termómetro de gas de volumen constante. Lo más difícil para los principiantes (¡Y ah! no solamente para ellos) es comprender el sentido de las cifras, mediante las cuales se expresan las temperaturas. ¡Muy a menudo confunden las leyes de la naturaleza con las admisiones adoptadas para la construcción de la escala termométrica!

Relatemos como convirtieron el termoscopio de gas de volumen constante en termómetro. J. Amonton (1663–1705), con relación al funcionamiento de la máquina de fuego (ésta ponía en movimiento su molino) se interesó por la cuestión de en qué parte aumenta la presión del aire al ser éste calentado (1699). La resolución de este problema le sugerió a Amonton (1702) juzgar sobre las variaciones de la temperatura por las variaciones de la presión del aire a volumen (prácticamente) constante. En el termoscopio de Amonton (fig. 8) el mercurio cortaba el aire de la esfera (su diámetro era aproximadamente 8 cm) del aire exterior. Este se encontraba en la parte inferior de la esfera y en el tubo estrecho *ABCE* (su diámetro era aproximadamente 1 mm). Con estas dimensiones del termoscopio la presión del aire en la esfera variaba, incluso considerablemente, a volumen (prácticamente) constante del aire. Los termómetros de gas modernos son termómetros de volumen constante. El instrumento de Amonton fue el primer modelo de estos termómetros, la primera realización de la feliz idea.

La exposición ulterior se basa en las representaciones modernas de la temperatura. La escala termométrica, escala termodinámica de temperaturas, moderna se construye no por dos puntos constantes, sino que por uno. La escala termométrica propuesta por Amonton, también se basaba en un punto constante: en el punto de ebullición del agua. Pero Amonton todavía no sabía que la temperatura de ebullición del agua depende de la presión. En la escala moderna, el punto constante no

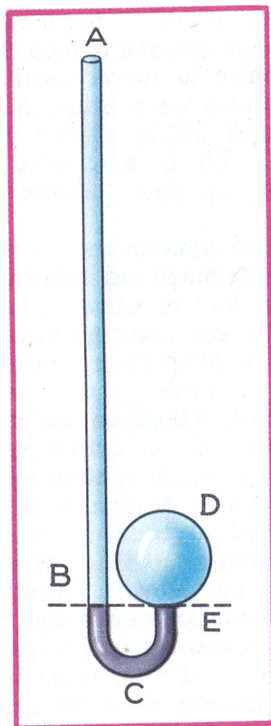


Fig. 8. **Termómetro de Amonton.**

es la temperatura de ebullición del agua ni la temperatura de fusión del hielo a presión atmosférica, sino que es el punto triple del agua. En este punto se encuentran en equilibrio el hielo, el agua y el vapor de agua. La presión del vapor de agua (es vapor saturado) es igual, en el punto triple, a 4,579 mm de Hg. A la temperatura del punto triple se le atribuyó la cifra 273,16 exactamente. ¿Por qué, precisamente, esta cifra, por que no otra, por que no un número entero? Se

puede también otro número, también se puede un número entero, pero se deseaba reducir hasta el mínimo la desproporción entre la nueva escala y las escalas anteriores. Otras causas no existían. Sobre el número 273,16 antes se decía 273,16 grados de Kelvin y se escribía 273,16 °K. En la actualidad, en lugar de "grados de Kelvin" se dice "Kelvin" y se escribe 273,16 K.

¿Cómo expresar con números las demás temperaturas? La temperatura es una magnitud intensiva. A ella no se le puede aplicar la ley de adición. La comparación numérica directa de dos temperaturas es imposible. Hay que comparar las temperaturas mediante una magnitud extensiva que varía junto con la temperatura. En calidad de tal magnitud, en los termómetros de gas de volumen constante modernos, se usa la presión. Si se habla con exactitud, la presión es una magnitud intensiva. Pero la presión es igual a la fuerza dividida por el área, es igual al cociente de la división de dos magnitudes extensivas. Esto precisamente hace posible la comparación numérica directa de dos presiones. En la termodinámica, tales magnitudes intensivas producidas de magnitudes extensivas, son muchas. Por ejemplo, el volumen total y la masa son magnitudes extensivas. Pero el cociente de la división del volumen total del sistema por su masa, el volumen específico, es una magnitud intensiva. Los métodos de medición de las magnitudes extensivas son aplicables para medir tales magnitudes intensivas derivadas.

Llenemos el termoscopio de Amonton con helio de poca densidad, así como se llenan con él los termómetros de gas de volumen constante modernos. La pequeña densidad del helio hace simple su comportamiento y libra de la introducción de correcciones al medir la temperatura. Establezcamos el equilibrio térmico entre el termoscopio de Amonton y la mezcla de

hielo, agua y vapor de agua en el punto triple. Luego midamos la presión del helio.

Establezcamos el equilibrio térmico entre el termoscopio de Amonton y el sistema con otra temperatura. La temperatura del sistema queda determinada por el estado del sistema. Por ejemplo, el sistema es agua hirviente a la presión de una atmósfera; el sistema es nitrógeno con presión y densidad prefijadas. Midamos la presión del helio en el nuevo estado de equilibrio térmico. Calculemos la relación entre las dos presiones para los dos estados de equilibrio térmicos examinados. Esta relación no depende de la elección de la unidad de medición de la presión. La relación para la pequeña densidad del helio no depende de la densidad del helio en el termoscopio, sino que depende solamente de la temperatura de ambos sistemas. Estas temperaturas se determinan por los estados de ambos sistemas, propias de ambos estados. No obstante, se excluye la comparación numérica directa de las dos temperaturas. Por esta razón no existe una dependencia matemática determinada entre la relación de las presiones para los dos estados de equilibrio térmico y las temperaturas de los dos sistemas que participan en estos equilibrios. Es absurdo buscar la dependencia matemática, ésta **se elige** por razonamientos de oportunidad y comodidad. Ha resultado fructífera la **admisión**:

(*presión del helio a volumen constante en el caso de equilibrio térmico con un sistema cualquiera*) : (*presión del helio para el mismo volumen constante y el equilibrio térmico con una mezcla de hielo, agua y vapor de agua en el punto triple*) = (*valor numérico de la temperatura del primer sistema*) : (*valor numérico de la temperatura en el punto triple del agua*) . . . .(*8*)

La ecuación (*8*) **no** expresa una ley de la naturaleza. La ecuación (*8*) es una cómoda **admisión**, una de la innumerable cantidad de ellas.

En los experimentos de Boyle la presión y el volumen fueron medidos **independientemente** una del otro. La presión se comparaba con el valor de la presión adoptada como unidad; el volumen se comparaba con el valor del volumen adoptado como unidad. ¡La proporcionalidad inversa entre la presión del gas y su volumen (a temperatura constante) es una **ley** de la naturaleza!

La admisión expresada con la ecuación (*8*) permite hallar los valores numéricos de la temperatura para cualesquiera sistemas en cualesquiera estados. El termoscopio de gas de volumen constante se ha convertido en termómetro de gas de volumen constante.

Valiéndose de la ecuación (*8*) se obtiene que la temperatura de fusión del hielo bajo la presión de una atmósfera, es igual a (273,1500 ± 0,0002) K, y la temperatura de ebullición del agua, bajo la presión de una atmósfera, es igual a 373,148 K. La diferencia entre la temperatura de ebullición del agua, bajo la presión de una atmósfera, y la temperatura de fusión del hielo, bajo la misma presión, es igual a 99,998 K, y no exactamente a 100 como en la escala Celsio.

Variación casi estática de la temperatura. Por el ejemplo del equilibrio mecánico se conoce cómo hay que realizar el proceso para que el sistema permanezca en estado de equilibrio mecánico interno. Se puede comprender, por analogía, cómo se debe obrar para que en cada etapa del proceso se conserve el estado de equilibrio térmico interno. El proceso debe realizarse casi estáticamente: en cada etapa del mismo la temperatura exterior debe diferenciarse muy poco (infinitamente poco) de la temperatura del sistema. También en el caso de variación de la temperatura, la conservación del equilibrio térmico exterior es una condición necesaria y suficiente para la conservación del equilibrio térmico interno no frenado durante el proceso.

Es suficiente sólo una fuente de trabajo para crear cualquier presión sobre los límites del sistema. Pero un solo termostato, por el propio sentido de la palabra, no basta de ninguna manera para la variación casi estática de la temperatura. Por esta razón se necesita un juego de un número infinitamente grande de termostatos. La temperatura de cada uno de los termostatos se diferencia de las temperaturas de sus vecinos más próximos por arriba y por abajo, en una magnitud infinitamente pequeña. Para la variación casi estática de la temperatura el sistema se pone sucesivamente en contacto térmico con cada uno de los termostatos y éste alcanza el estado de equilibrio térmico, externo e interno. Variando de este modo la temperatura del sistema en cada contacto a una magnitud muy pequeña, como resultado la temperatura se varía casi estáticamente hasta su valor final.

El sistema se encuentra en estado de equilibrio térmico interno no frenado.

Pongámoslo en contacto térmico con el termostato. Su temperatura se diferencia en la magnitud **final** de la temperatura del sistema.

Como resultado el sistema alcanzará el estado de equilibrio térmico externo con el termostato y el estado (nuevo) de equilibrio térmico interno no frenado.

Pero el sistema ha pasado de un estado de equilibrio térmico interno no frenado a otro estado también de equilibrio térmico interno no frenado ya por vía no estática.

La causa de la transición no estática ha sido la ausencia de equilibrio térmico externo en cada etapa del proceso. En lo sucesivo los lectores se convencerán de lo importante que es para la termodinámica saber cambiar casi estáticamente la temperatura.

Capítulo III

Calor

Por lo visto, ha pasado más de una centena de miles de años desde que los hombres conocieron el fuego y aprendieron a obtener ellos mismos el calor. Cada uno de nosotros se calentaba al brasero y se helaba al frío. Al parecer, que puede haber más habitual y comprensible que el conocido por todos calor. Pero, no es una cosa simple decir que es el calor. La respuesta correcta a esta pregunta fue encontrada por la ciencia no hace mucho.

Dos hipótesis sobre la naturaleza del calor. La naturaleza del calor fue explicada por un hecho al parecer indudable y evidente: al calentar el sistema su temperatura aumenta, por lo tanto, el sistema recibe "algo". Al enfriarse el sistema entrega "algo". Este "algo" fue llamado calor.

Sobre la naturaleza del calor se emitieron dos hipótesis. Galileo se atenía a la primera hipótesis (1613). El calor es materia. Esta materia es extraordinaria, es capaz de penetrar en todo cuerpo y de salir de él. La sustancia (cuerpo o fluido) termógena no se genera ni se elimina, sino que sólo se redistribuye entre los cuerpos. Al aumentar la cantidad de fluido termógeno o calorígeno en el cuerpo, la temperatura aumenta, al disminuir, la temperatura baja. Cuando no hay en absoluto sustancia termógena en el cuerpo se alcanza la mínima temperatura posible, o sea, el cero absoluto de temperatura.

Al principio, los partidarios de la hipótesis de fluido termógeno consideraban (más tarde Black les obligó a cambiar sus puntos de vista) que el termómetro mide la cantidad de sustancia termógena en el cuerpo. La propia

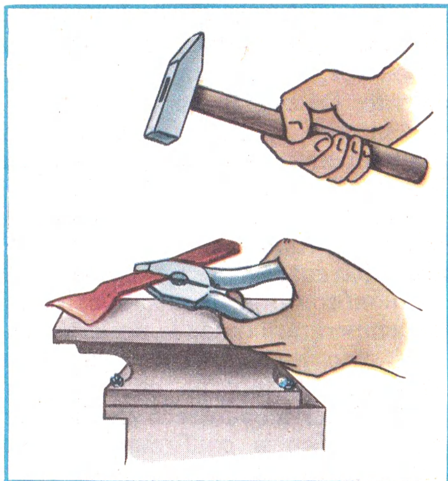


Fig. 9. **Bajo los fuertes golpes del martillo, la tira de hierro se calienta y comienza a lucir.** Bajo los golpes se exprime la sustancia termógena de la tira, como el agua de una esponja, confirma una hipótesis. Los golpes ponen en movimiento las diminutas partículas de hierro, afirma otra hipótesis.

palabra "temperatura" traducida del latín significa mezcla. En algunos tiempos se decía que el bronce es la "temperatura de estaño y cobre". Por temperatura del cuerpo se comprendía una mezcla de materia del cuerpo y de sustancia termógena. El grado de temperatura (hasta la segunda mitad del siglo XVIII se decía, de acuerdo con las nociones existentes, grado de calor) expresaba la fuerza de esta mezcla. (Hasta hoy día se ha conservado la costumbre de medir en grados la fuerza del vino que es una mezcla de agua y alcohol.)

A la segunda hipótesis se atenía (1620) el filósofo inglés F. Bacon (1561 – 1626). El prestó atención a lo co-

nocido por cualquier herrero: bajo los fuertes golpes del martillo el pedazo de hierro frío se pone caliente. Se conocía también el procedimiento de obtención del fuego por frotamiento. De esto Bacon concluyó: el calor es el movimiento interno de las diminutas partículas del cuerpo, y la temperatura del cuerpo se determina por la velocidad de movimiento de las partículas en él. Esta teoría se llama teoría mecánica del calor. Esta teoría fue, en gran parte, fundamentada y desarrollada (1748) por el genial sabio ruso M. V. Lomonósov (1711 – 1765).

M. V. Lomonósov fundamenta la existencia del cero absoluto de temperatura desde la posición de la segunda hipótesis. Al cero le corresponde ya no la ausencia total de sustancia termógena en el cuerpo, sino la suspensión total del movimiento de las partículas. El desarrollo de la ciencia confirmará la existencia del cero absoluto, aunque también rechazará la noción sobre la suspensión total del movimiento de las partículas para el cero absoluto.

A pesar de la diferencia radical ambas hipótesis coinciden en una cosa muy importante. Independientemente de si es el calor materia o movimiento, en ambos casos la cantidad de sustancia termógena en el sistema o la cantidad de movimiento en el mismo queda determinada totalmente por el estado del sistema. Ambas hipótesis conducen a una misma deducción: independientemente de su naturaleza el calor es una propiedad del sistema. Ambas hipótesis permiten hablar de la cantidad de calor **contenida** en el sistema. De acuerdo con las dos hipótesis, la variación de la cantidad de calor en el sistema se determina únicamente por los estados inicial y final del sistema y no depende del camino de transición del sistema del estado inicial al final.

Sobre el trabajo ya se escribía: el trabajo **no** se contiene en el sistema; el trabajo **no** es una propiedad del

sistema; la cantidad de trabajo, en el caso general, **depende** del camino de transición del sistema del estado inicial al final. En el siglo XIX la ciencia llegará a una conclusión muy importante: el calor tampoco se contiene en el sistema; el calor tampoco es una propiedad del sistema. Por esta razón, ambas hipótesis resultarán erróneas. La primera hipótesis pierde totalmente el sentido. La segunda hipótesis, como se aclarará, es aplicable no al calor, sino que a absolutamente otra magnitud. Esta magnitud fue llamada más tarde energía calorífica (térmica) del sistema.

Comprobación experimental de la hipótesis de la sustancia termógena. El eminente biólogo contemporáneo T. Dobzhanski indicó: "Una buena hipótesis incide a experimentar. Los experimentos bien confirman la hipótesis, bien demuestran que ésta es errónea. La historia de la ciencia evidencia que algunas hipótesis, rechazadas posteriormente como erróneas, no obstante, resultaron útiles: ellas incitaron a buenas investigaciones experimentales". Es muy probable que el biólogo tenía en cuenta la hipótesis sobre la sustancia termógena. Mejor ejemplo es difícil encontrar. Ante todo se comprobó la admisión de que el termómetro mide la fuerza de la mezcla de materia del cuerpo y de sustancia termógena. Los experimentos fueron realizados en el año 1661 por el francés Moren, en el año 1720 por el gran matemático inglés B. Taylor (1685–1731) y en el año 1750 por el eminente físico ruso G. V. Rijman (1711–1753).

Los lectores de este libro no son Petia Udódov y resolverán el problema: se mezclan distintas cantidades de dos especies de vino de distinta fuerza. ¿Qué grado tendrá el vino después de su mezcla? En particular, al mezclar iguales cantidades de vino de distinta fuerza, el grado de la mezcla es igual a la semisuma de los grados de

partida. Taylor y Rijman mezclaban no vino, sino que distintas cantidades de agua a diferente temperatura y medían la temperatura del agua después de la mezcla. Su fórmula de cálculo (fórmula de Taylor – Rijman) era la misma que al resolver el problema sobre los grados del vino. En particular, al mezclar iguales cantidades de agua a distinta temperatura, la temperatura final de la mezcla era igual a la semisuma de las temperaturas iniciales.

Los experimentos no sólo con el agua, sino que también con otros líquidos confirmaron la justeza de la fórmula de Taylor – Rijman. ¿Al parecer, muy bien? Pero, según las palabras del famoso escritor francés F. Voltaire (1694 – 1778), "las teorías se semejan a los ratones, ellos pasan por nueve agujeros y se atrancan en el décimo". La fórmula de Taylor – Rijman se "atrancó" en los experimentos para la determinación de la temperatura que se establece al agitar el agua y el mercurio. Estos experimentos fueron realizados (1732) por Fahrenheit por proposición del médico y químico holandés, muy conocido en su tiempo, Boerhaave (1668 – 1738). Agitando iguales masas de agua y mercurio, la temperatura no es igual al promedio aritmético de las temperaturas iniciales del agua y del mercurio.

Capacidad calorífica. El resultado del experimento de Fahrenheit – Boerhaave contradice la fórmula de Taylor – Rijman. Pero la teoría no se renuncia por completo después del primer experimento que la contradice. La teoría se modifica, procurando salvar en ella lo principal. Black (1760) explicó el experimento de Fahrenheit – Boerhaave. Black se atenía a la hipótesis de la sustancia termógena, pero rechazó la idea de que el termómetro mide la fuerza de la mezcla de la materia del cuerpo y la sustancia termógena. Al agitar el agua y el mercurio, la cantidad de calor obtenida por uno de

los líquidos es igual a la cantidad de calor entregado por el otro. Esto es lo principal en la teoría de la sustancia termógena. De acuerdo con las mediciones de Fahrenheit, iguales cantidades de calor varían de distinta forma la temperatura de iguales masas de agua y mercurio. Por lo tanto, iguales masas de agua y de mercurio tienen distintas capacidades para el calor. Este término fue propuesto por Black. Hoy día se dice "capacidad térmica o calorífica". La capacidad calorífica se mide por la cantidad de calor comunicado al cuerpo para aumentar su temperatura en un grado (por la escala elegida de temperaturas). Para la unidad de masa del cuerpo la capacidad calorífica se llama específica (calor específico); para una masa arbitraria del cuerpo, se llama total. La capacidad calorífica total es igual al calor específico multiplicado por la masa del cuerpo.

Los experimentos de Fahrenheit – Boerhaave permiten calcular la relación de los calores específicos de dos líquidos inmiscibles. Pero en el año 1780 propusieron igualar el calor específico del agua a la unidad. La igualación del calor específico del agua a la unidad establece también la unidad de calor. Al aumentar la temperatura de un gramo de agua a un grado por la escala Celsio, de 14,5 °C a 15,5 °C (la capacidad calorífica depende de la temperatura), el agua recibe una unidad de calor, una caloría pequeña (cal). La propia denominación "caloría" apareció en el año 1852. Mil calorías pequeñas componen una caloría grande (kcal).

La introducción de la noción de capacidad calorífica fue uno de los mayores éxitos en la historia de la termodinámica.

Calor latente. La idea de que el termómetro mide la fuerza de la mezcla de la materia del cuerpo y la sustancia termógena llevó a dos conclusiones. Primera conclu-

sión: los calores específicos de todos los cuerpos a iguales temperaturas son iguales. Esta conclusión fue refutada por Black. Segunda conclusión: la fuerza no puede variar sin variar la temperatura. El cuerpo no puede recibir ni entregar calor a temperatura constante. Black desmintió también esta conclusión. El descubrió los calores latentes (término de Black) de fusión (1761) y de vaporización (1764).

Black midió el calor latente de fusión del hielo por el método de mezclado. Echó en un vaso de vidrio de masa conocida una cantidad conocida de agua y calentó el vaso y el agua hasta una misma temperatura. Esta temperatura era superior a la temperatura de fusión del hielo. Luego Black introdujo en el agua una cantidad (masa) determinada de hielo a la temperatura de su fusión, y una vez derretido el hielo y establecido el equilibrio térmico midió la temperatura final. Ella era inferior a la temperatura inicial del vaso de vidrio y del agua en éste, pero más alta que la temperatura de fusión del hielo. El cálculo realizado a continuación suponía (¡no comenzar el cálculo, sin aclarar las suposiciones!) que la cantidad de calor durante el mezclado no varió, y solamente **se redistribuyó.** El vaso de vidrio y el agua en éste entregaron calor; el hielo y el agua formada del mismo obtuvieron calor (la misma cantidad). El calor específico del vidrio (referido al calor específico del agua como unidad) era conocido. Por eso, según la temperatura del vaso de vidrio y del agua antes del experimento y la temperatura final de éstos se calculan las cantidades de calor perdidas por el vaso y el agua. Para fundir el hielo se le tenía que transmitir calor latente de fusión (sin cambiar la temperatura), y luego calor para calentar el agua formada desde la temperatura de fusión del hielo hasta la temperatura final. Lógicamente el problema está resuelto y queda realizar unos cálculos no complicados.

El descubrimiento del calor latente de vaporización por Black está, desde el punto de vista ideológico, estrechamente enlazado con el descubrimiento del calor latente de fusión.

Black enterró la representación de que el termómetro mide la fuerza de la mezcla de materia del cuerpo y de sustancia termógena. No en vano se dice: "Es mucho más fácil medir que saber exactamente que es lo que se mide". Black separó la noción de temperatura de la noción de calor. La temperatura se considera ahora como una propiedad del sistema de la cual dependen las condiciones de equilibrio térmico, interno y externo. La temperatura determina las condiciones de establecimiento del equilibrio térmico. Al tener contacto directo dos sistemas con distintas temperaturas, la temperatura más alta disminuye, mientras que la más baja aumenta. Durante este contacto el calor pasa del sistema de temperatura más alta al sistema de temperatura más baja. Así caracterizó la temperatura el eminente físico inglés J. K. Maxwell (1831-1879).

Termoquímica. Los descubrimientos de Black son el triunfo de la teoría de la sustancia termógena. Ellos conservarán su significado primordial también después del derrocamiento de esta teoría, pero serán interpretadas de otra manera.

Black era un médico práctico. Mucho antes de Black y mucho tiempo después de él, los médicos hicieron mucho para el desarrollo de la termodinámica. La especialidad del médico predisponía a observaciones y conclusiones independientes. El nuevo triunfo de la teoría de la sustancia termógena era de nuevo debido a un médico, al académico ruso G. H. Hess (1802–1850).

Black, y tras él otros investigadores, utilizaban el calor latente para los fines de la calorimetría, es decir,

para medir la cantidad de calor. La cantidad de calor entregado al hielo es directamente proporcional a la masa del hielo derritido. El hielo de partida y el agua formada deben encontrarse a la temperatura de fusión del hielo.

A. L. Lavoisier (1743–1794) y P. S. Laplace (1749–1827) perfeccionaron el calorímetro a hielo y midieron (1782–1784) las cantidades de calor que se desprenden durante la oxidación del alimento con oxígeno y al respirar un conejillo de Indias. En ambos casos se forma bióxido carbónico. Las cantidades de calor referidas a la unidad de masa de bióxido carbónico eran de un mismo orden. Incluso la coincidencia aproximada de los valores demostraba que el desprendimiento de calor por el animal era proporcionado por la oxidación

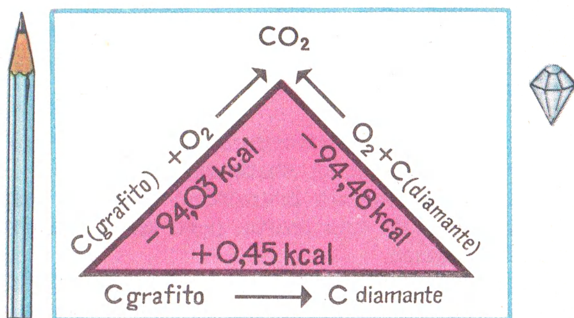


Fig. 10. **Efecto térmico de la transformación del grafito en diamante.** En el experimento éste no puede ser medido, pero puede ser fácilmente calculado por la ley de Hess. Es necesario conocer la cantidad de calor que se desprende al oxidarse una molécula-gramo de carbono tanto en forma de grafito, como en forma de diamante. La diferencia entre sus calores de combustión es precisamente igual al calor de transformación del grafito en diamante.

del alimento en el organismo del animal con oxígeno. "La vida es una acción química", –concluyó Lavoisier.

En el año 1840 Hess descubrió la ley de constancia de las sumas térmicas que es la cima de las investigaciones calorimétricas en el siglo XIX. "Si se forma un compuesto, entonces la cantidad de calor desprendido es constante, independientemente de si el compuesto se forma directamente o a través de compuestos intermedios", –escribió Hess. La deducción de la ley de Hess se basa evidentemente en la tesis de que la cantidad de calor no varía.

Es difícil sobreestimar la importancia de la ley de Hess para la termodinámica química. La medición directa de la cantidad de calor (efecto térmico) durante la marcha de la aplastante mayoría de las reacciones químicas sería una tarea experimental extremadamente complicada, casi imposible de cumplir. La ley de Hess permite sustituir la medición directa por mediciones incomparablemente más simples por el método de rodeos (fig. 10).

Los éxitos de la teoría de la sustancia termógena eran muy grandes. Pero esta teoría, bien no explicaba todos los fenómenos conocidos, bien los explicaba con muchas dificultades. Sobre estos fenómenos se hablará en el capítulo IV.

Capítulo IV

Procesos adiabáticos

Los investigadores revelaron transiciones de calor (de calor latente) que no iban acompañadas de variaciones de la temperatura del cuerpo. Otros experimentos mostraron que la temperatura del cuerpo puede variar sin transición de calor. Semejante proceso fue llamado a mediados del siglo XIX adiabático (de la palabra griega adiabatos que significa intransitorio). La teoría de la sustancia termógena tropezó con grandes, a veces insuperables, dificultades al explicar los procesos adiabáticos. Esta teoría murió en los años 40 del siglo XIX y no presentó una explicación satisfactoria y lo principal es que ni la podía dar.

Mechero de aire. En el año 1803 un obrero francés inventó independientemente el mechero de aire. Mucho antes de que fue inventado el mechero de aire en Francia éste estaba ampliamente divulgado en el sudeste de Asia. El mechero de aire (fig. 11) representa un tubo, cerrado por un extremo y dotado de un pistón. Al meter a presión rápidamente el pistón, el aire en el tubo se calienta y la mecha fijada al pistón se inflama. En el mechero de aire (gas) moderno (fig. 12) se ha logrado aumentar la temperatura hasta 10000 °C y la presión hasta 10000 kgf/cm^2. El aumento de la temperatura, al meter a presión el pistón en el mechero de aire, encontró una gran aplicación en el motor Diesel.

El pistón se desplaza en el mechero rápidamente, por lo cual el intercambio de calor entre el mechero y el medio ambiente se puede despreciar. La compresión del aire en el mechero representa un proceso adiabático.

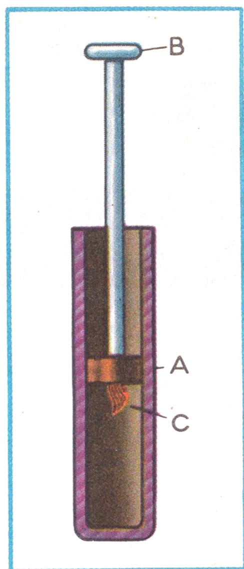


Fig. 11. **Mechero de aire** inventado en año 1803. El tubo *A* está cerrado por un extremo y va dotado del émbolo *B*. Cuando el émbolo se introduce rápidamente, el aire en el tubo se calienta fuertemente. La mecha *C* se inflama.

La teoría de la sustancia termógena debía explicar por qué, introduciendo a presión adiabáticamente el pistón, aumenta la temperatura del aire en el mechero. ¿Cuáles eran las dificultades de la explicación? Durante la compresión adiabática del aire la cantidad de calor en éste permanece constante. ¿De dónde aparece el aumento de la temperatura? Respuesta: al comprimir el aire el calor se separa de la materia semejantemente a como se escurre el agua de una esponja empapada de la misma. El calor desprendido es precisamente el que aumenta la temperatura del aire.

Ya antes de la invención del mechero de aire en Europa se conocía que el aire comprimido, saliendo a la atmósfera, se enfría. Esto se explicaba porque el aire, al expansionarse, aspira calor y su temperatura disminuye.

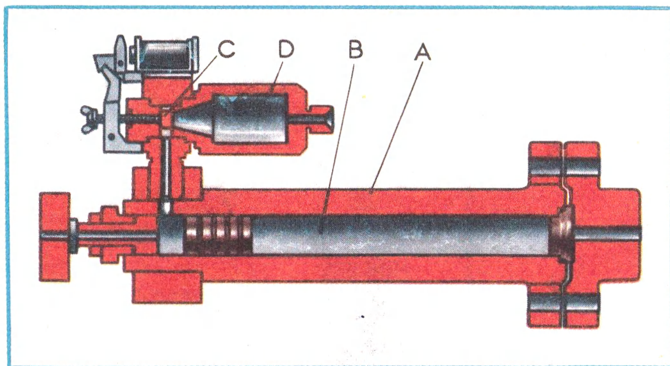


Fig. 12. **Mechero de gas moderno.** En el tubo de acero *A* puede desplazarse el émbolo de acero *B*. El tubo contiene gas a presión atmosférica. Al abrir el obturador *C*, el aire comprimido sale del recipiente *D* y comunica aceleración al émbolo *B*. El émbolo adquiere una velocidad de varias decenas de metros por segundo y comprime adiabáticamente el gas en el tubo *A*. En dependencia de la presión del aire en el recipiente *D*, el gas en el tubo se calienta hasta 8000 – 10 000° C, y su presión se eleva hasta 7000 – 10 000 atm.

Los partidarios de dicha explicación proponían también el método de su comprobación: la separación de calor de la materia al comprimir el aire (gas) significaba la disminución de la capacidad calorífica (de la masa dada) del gas al disminuir el volumen; la absorción de calor por la materia durante la expansión significaba el aumento de la capacidad calorífica con el aumento del volumen.

Experimento de Gay-Lussac. En el año 1807 J. L. Gay-Lussac (1778 – 1850) comprobó experimentalmente (fig. 13) la explicación propuesta por la teoría de la sustancia

termógena. El propio Gay-Lussac era partidario de esta teoría. El experimento de Gay-Lussac se hizo famoso en la historia de la termodinámica. El eminente matemático francés E. Poincaré (1854–1912) preguntó: ¿Qué es un buen experimento? Es un experimento que nos entera más que de un hecho aislado; es un experimento que nos permite prever, que nos permite generalizar".

El experimento de Gay-Lussac es un buen experimento.

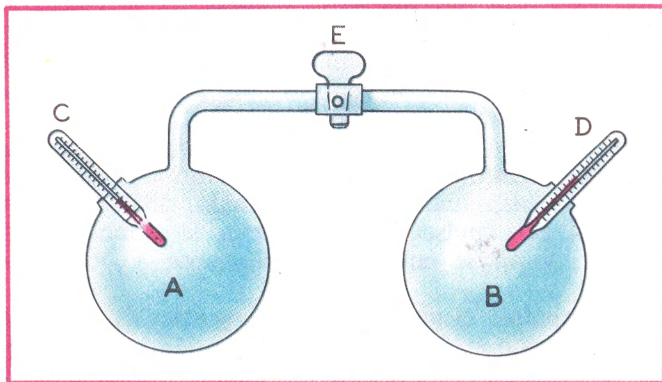


Fig. 13. **Experimento de Gay–Lussac.** En una botella de vidrio de doce litros de cabida *A* se encuentra aire; de otra botella idéntica *B* el aire se ha vaciado. *C* y *D* son termómetros sensibles. Al abrir la válvula *E* el aire pasa a la botella *B* hasta que en ambas botellas se establece una misma presión. La temperatura en la botella *A* disminuye exactamente en tanto, en cuanto aumenta en la botella *B*. Si se mezclan las masas de gas, que se encuentran en ambas botellas, entonces la temperatura del gas dilatado será igual a la temperatura inicial del gas de menor volumen. Gay-Lussac era partidario de la teoría de la sustancia termógena. Gay–Lussac hacía pasar el gas de una botella a otra precisamente para no perder la sustancia termógena con el gas dilatado.

Los experimentos con el hidrógeno y el bióxido carbónico dieron el mismo resultado. La temperatura del gas en la botella, a donde entraba el gas, aumentaba, la temperatura del gas en la botella, de la que salía el gas, disminuía. El descenso de la temperatura en una de las botellas era igual a su elevación en la otra. Después de la mezcla de ambas masas de gas en las dos botellas, la temperatura del gas dilatado era igual a la temperatura inicial del gas que tenía menor volumen. Los resultados de los experimentos de Gay-Lassac contradicen la explicación que él comprobaba y que quería confirmar. Pero ni Gay-Lussac ni los dos otros eminentes investigadores, en presencia de los cuales se realizó el experimento, P. S. Laplace y C. L. Berthollet (1748–1822), no comprendieron el sentido del experimento. Los tres se asombraban por qué un mismo gas, igualmente comprimido, dilatándose, se enfría si se expulsa directamente a la atmósfera, al exterior, y no se enfría si se descarga a otro recipiente.

Al expulsar el gas a la atmósfera éste, dilatándose, realiza trabajo en la fuente de trabajo, en la propia atmósfera. Al trasegar el gas de un vaso a otro en la fuente de trabajo no hay variaciones algunas: el trabajo es igual a cero. En el experimento de Gay-Lussac de sistema cerrado servía todo el gas en ambos vasos. Los límites del sistema pasaban por la envoltura de ambos vasos. Pero este límite fijo interrumpía la relación entre el sistema cerrado y la fuente de trabajo, o sea, la atmósfera. El planteamiento del experimento es tal, que el trabajo no puede no ser igual a cero. Pasaron 35 años más antes de que J. R. Mayer (1814–1878) comprendió todo esto e interpretó correctamente el experimento de Gay-Lussac. Pero durante estos años se realizaron otros experimentos. Unos de ellos hablaban a favor de la teoría de la sustancia termógena, otros, en contra de la misma.



"Escena en el ferrocarril". V. G. Perov (1860). Esta pintura reproduce el entusiasmo y asombro de la gente que vio por primera vez una locomotora en el ferrocarril.

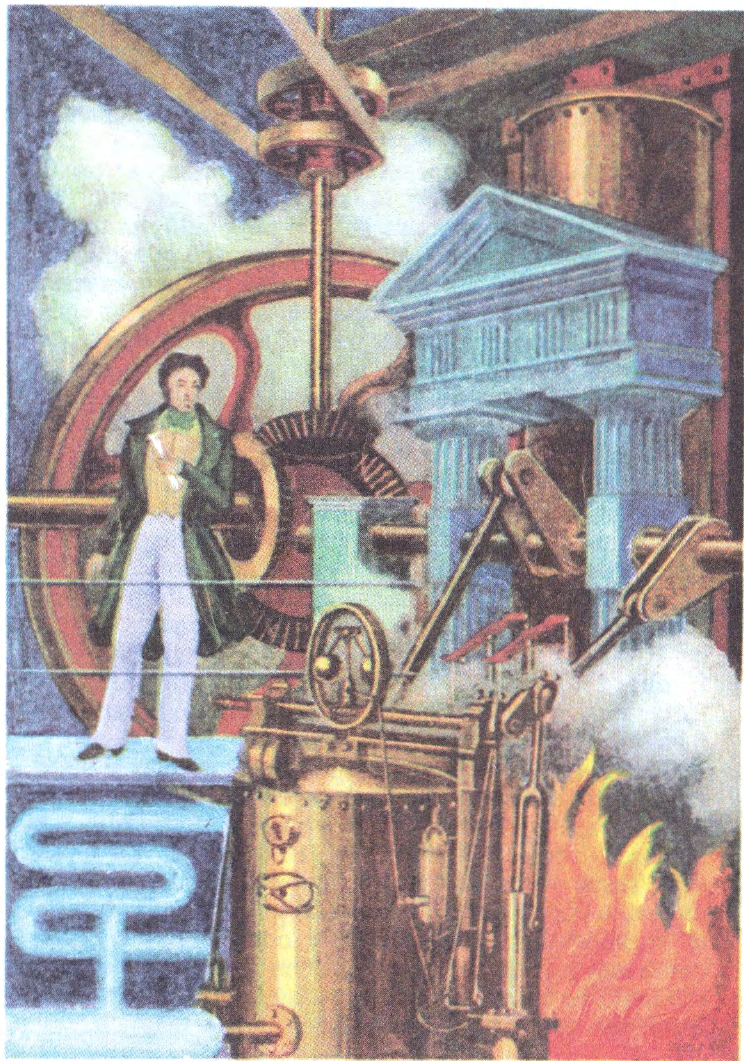
Capacidad calorífica de los gases a presión constante y volumen constante. Black, introduciendo la noción sobre la capacidad calorífica del cuerpo, aceptaba tácitamente que, al aumentar la temperatura, la presión sobre el cuerpo permanece constante. (Black examinaba cuerpos líquidos y sólidos). Pero al investigar la capacidad calorífica de los gases se hizo evidente que: la capacidad calorífica del gas depende de si la temperatura del gas aumenta a presión constante o a volumen constante del mismo.

En el año 1813 F. Delaroche y J. E. Berar obtuvieron por vez primera valores seguros de la capacidad calorífi-

ca de los gases a presión atmosférica. Pero, midiendo la capacidad calorífica del aire a presión elevada, se confundieron y consideraron que la capacidad calorífica de la masa dada de aire aumenta con el aumento de su volumen. Delaroche y Berar declararon solemnemente: "Todos saben que al comprimir el aire se desprende calor. Este fenómeno se explicaba ya hace mucho mediante la presupuesta variación de la capacidad calorífica del aire. Pero esta explicación se basaba en una simple suposición que no tenía confirmación directa. A nosotros nos parece que los resultados obtenidos por nosotros eliminan todas las dudas que se pueden presentar en contra de esta explicación". Delaroche y Berar estaban sinceramente equivocados.

De acuerdo con el nivel de la técnica de experimentación del siglo XIX, la medición de la capacidad calorífica del gas a volumen constante se debía haber realizado para pequeña densidad del gas. Pero, en este caso, la propia capacidad calorífica del gas constituye una pequeña parte de la capacidad calorífica del vaso, en el que está encerrado el gas y el resultado es poco seguro. Por esta razón, para la termodinámica es un éxito que en el año 1816 Laplace dedujo la ecuación para la velocidad del sonido en el gas. En esta ecuación figura la relación entre la capacidad calorífica del gas a presión constante y la capacidad calorífica (de igual masa) del gas a volumen constante. El cálculo de la

Fig. 14. Si por cualquier causa desaparecieran todas las descripciones y todos los diseños de la máquina de vapor, y de todos los dibujos quedara solamente éste, él llevaría exactamente hasta las personas la idea principal de Carnot: para el funcionamiento de la máquina térmica se necesitan dos fuentes de calor con distintas temperaturas, o sea, el calentador (el fuego) y el refrigerador (los tubos).



capacidad calorífica del gas a volumen constante se hizo posible.

Elevación de la temperatura de los cuerpos sólidos durante el impacto y el rozamiento. Examinemos los fenómenos extremadamente desagradables para los partidarios de la teoría de la sustancia termógena. La elevación de la temperatura del cuerpo sólido durante el impacto, la teoría de la sustancia termógena la explicaba todavía desde las mismas posiciones que la elevación de la temperatura en el caso de comprimir el gas. Esta explicación parecía ser que se confirmaba por los experimentos de Berthollet (1809). El encontró que la temperatura del metal, sometido a impactos, se eleva únicamente cuando, al mismo tiempo, disminuye el volumen del metal. Después de unos cuantos impactos primeros, cuando el volumen ya disminuye poco, la elevación de la temperatura casi tampoco se observaba. ¿Pero, qué hacer con la elevación de la temperatura del cuerpo sólido durante el rozamiento? Era difícil admitir que durante el rozamiento podía disminuir el volumen del cuerpo. A este lugar precisamente dirigió B. Rumford (1753–1814) su golpe. En el año 1798 Rumford observó la elevación de la temperatura al frotar una broca obtusa contra el fondo de un cilindro metálico hueco.

En el siglo XX un historiador de la ciencia escribirá: "Hasta la tercera década del siglo pasado la mayoría de los científicos competentes estaban atormentados por las dudas respecto a la naturaleza del calor. La teoría de la sustancia termógena explicaba casi todos los fenómenos, a excepción del calor que se desprende durante el rozamiento... La teoría que consideraba el calor como movimiento explicaba estupendamente el desprendimiento de calor durante el rozamiento y el impacto. Pero esta teoría casi no explicaba nada más".

Los martirios de los científicos relacionados con el problema no resuelto de la naturaleza del calor fueron aumentados por otra cuestión. Este problema fue planteado por las máquinas de vapor.

Máquinas de vapor. Las máquinas de vapor se encontraban ampliamente divulgadas en Inglaterra ya en la segunda mitad del siglo XVIII. Después de las Guerras de Napoleón en Europa trabajaban cada vez más máquinas de vapor. En el año 1830 aparecieron las primeras locomotoras en Inglaterra. Para el año 1842 ya existían en todos los países europeos. Es justa la opinión de que las locomotoras influyeron más en las cabezas que las máquinas de vapor. "La máquina de vapor no es impertinente. Para ver una máquina de vapor hay que desear verla. La locomotora es impertinente: ella obliga a que la miren. Las locomotoras se hicieron inmediatamente objeto de asombro e interés para los que las vieron por primera vez".

Nadie dudaba que para el funcionamiento de la máquina de vapor se necesitaba calor. La propia denominación vieja "máquina de fuego" hablaba sobre ello. ¿Pero qué relación existe entre el trabajo y el calor? Este es el segundo problema que se añadió al problema sobre la naturaleza del calor.

En el año 1824 el ingeniero francés N. Carnot (1796–1832) fue el primero que empezó a resolver el problema sobre la relación entre el trabajo y el calor. El analizó el problema con una exactitud genial y, al mismo tiempo, equivocamente. Su error fue provocado por el hecho de que Carnot aceptaba la teoría de la sustancia termógena. Al final de su corta vida Carnot denegó esta teoría. Carnot no admitía la idea sobre la producción de trabajo por las máquinas de vapor (térmicas) a partir de nada. Por esta razón, él debía buscar de dónde sale el trabajo qué es su equivalente. Carnot era com-

petente en los cálculos de los motores de agua, que en aquel tiempo eran los que predominaban en Francia. El compara la caída del agua y la transición del calor. Para que el molino de agua pueda moler el grano, o sea, trabajar, el agua debe caer de un nivel alto a un nivel bajo. Para que el calor puede realizar trabajo, él también debe pasar de un nivel más alto a un nivel más bajo. La diferencia de las alturas para el agua corresponde a la diferencia de las temperaturas para el calor. La comparación es errónea, pero la idea de que se necesitan dos temperaturas es justa y genial. Según la teoría de Carnot, para realizar trabajo, a la máquina térmica le hacen falta, por lo menos, dos termostatos con distintas temperaturas. La esencia de la teoría de Carnot fue llamada más tarde principio de Carnot. El ejemplo particular de efectuación de trabajo volumétrico (capítulo I) concuerda con este principio. Basándose en su principio, Carnot analizó la acción de las máquinas térmicas: en esto consiste su gran mérito. Pero sobre todo esto ya hablaremos en el capítulo VI. En él expondremos lo que sucedió en la termodinámica en los años 50 del siglo XIX. Pero antes relataremos sobre los acontecimientos de los años 40 del siglo XIX.

Capítulo V

Primer principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica tiene una interesante y larga historia. No obstante, aquí se expone solamente su final.

Principio de equivalencia entre el trabajo y el calor. Muchas personas fueron las que participaron en el descubrimiento del primer principio, pero podemos detenernos solamente en J. R. Mayer (1814–1878) y J. P. Youle (1818–1889).

Por su instrucción y profesión Mayer era médico. A Mayer le asombró la clara sangre venosa de los habitantes de la isla Java (1840). La de los europeos es obscura. El explicó esta diferencia así: a causa de la alta temperatura de los trópicos el organismo debe producir menos calor para compensar sus pérdidas que en el caso de temperatura más baja en Europa. Por eso, en las condiciones de los trópicos la sangre arterial debe desoxidarse menos que en las condiciones del clima europeo.

A primera vista, puede parecer que las observaciones de Mayer no tienen relación alguna con la acción de las máquinas térmicas. Pero eso no es así. Mayer le seguía a Lavoisier.

Según Lavoisier el organismo humano es una máquina térmica. A Mayer le surgió la idea: variará o no la cantidad de calor desprendido por el organismo al oxidarse una misma cantidad de alimento, si el organismo, además de desprender calor, realiza trabajo. Si la cantidad de calor no varía, entonces de una misma cantidad de alimento se puede obtener una vez menos, otra vez más cantidad de calor. Del trabajo realizado

por el organismo de nuevo se puede obtener calor, por ejemplo por rozamiento. Si varía la cantidad de calor, entonces el trabajo y el calor tienen una misma fuente: el alimento oxidado en el organismo. Entonces, el trabajo y el calor pueden transformarse uno en otro. Mayer llega a la importantísima para la termodinámica conclusión: "**El calor y el movimiento se transforman uno en otro**" y plantea ante sí el siguiente problema: "Pero nosotros no tenemos todavía derecho de pararnos en esto. Debemos conocer **cuanto** trabajo se necesita para obtener una cantidad determinada de calor, y viceversa. Con otras palabras: la ley de la relación cuantitativa invariable entre el movimiento y el calor debe ser expresada también **de manera numérica**". Este número que representa la relación de la cantidad de trabajo (expresada en ciertas unidades) a la cantidad de calor (expresada en ciertas unidades), se llama equivalente mecánico del calor.

Para hallar esta magnitud se deben realizar experimentos con cualquier sistema **cerrado.** Este debe realizar un **ciclo**, intercambiando calor y trabajo con otros sistemas.

Una vez finalizado el ciclo, en el propio sistema no hay variaciones ni pueden haberlas. De este modo, el sistema sólo transforma el calor y el trabajo uno en otro. Después de finalizar el ciclo, el propio sistema desaparece del examen termodinámico. En esto consiste la comodidad de los ciclos. Pero sin sistema son imposibles las transformaciones del calor y el trabajo.

Que nadie piense calcular el equivalente mecánico del calor examinando los procesos no cíclicos.

Mayer calculó (1842) el equivalente mecánico del calor para el ciclo. El propio Mayer no realizó experimentos. El utilizó los resultados de los trabajos realizados no más tarde del año 1823. Todo el trabajo preparatorio para el descubrimiento de la ley fue terminado 20 años antes de Mayer.

No había solamente una cosa, pero lo más importante y necesario: la comprensión del sentido de los resultados obtenidos.

El sistema cerrado era el aire. En su estado inicial el aire tenía una presión de 1 kgf/cm^2 y una temperatura de 0° C. El sistema se encontraba en estado de equilibrio mecánico interno no frenado y en estado de equilibrio térmico interno no frenado. En su estado inicial el aire ocupaba el volumen de un metro cúbico. El aire se encontraba en un vaso cerrado herméticamente con émbolo móvil. El émbolo se desplazaba sin rozamiento. El vaso y el émbolo formaban los límites del sistema. Atribuyamos al vaso y al émbolo una masa pequeña que tiende a desaparecer y, por lo tanto, una capacidad calorífica total pequeña que tiende a desaparecer.

El ciclo constaba de tres etapas. Primera etapa. Se desciende la temperatura del aire en 1° C a presión constante. El sistema entrega a los termostatos una cantidad de calor igual a la capacidad calorífica total del aire a presión constante. La carga colgada efectúa trabajo en el sistema. La cantidad de este trabajo se calcula valiéndose de la ecuación (*4*). La variación (disminución) del volumen es igual, como fue establecido ya (1802) por Gay-Lussac, a 1/273 del volumen inicial del aire.

Segunda etapa. El aire en el aparato de Gay-Lussac se dilata hasta el volumen inicial. Las botellas en el aparato son de distinta capacidad: la mayor, de 272/273 m^3, la menor, de 1/273 m^3. En la botella mayor se mete todo el aire que participó en la primera etapa, a la temperatura de −1° C. La botella menor está evacuada. Después de abrir la válvula y de derivar el aire con el siguiente establecimiento del equilibrio mecánico interno no frenado y del mismo equilibrio térmico, la temperatura del aire después de la dilatación permanece igual a −1° C.

Para calcular el equivalente mecánico del calor, a Mayer le hacía falta solamente el resultado del experimento de Gay-Lussac. Pero Mayer explicó también este experimento. El trabajo volumétrico al dilatarse el gas en el experimento era igual a cero, según el planteamiento del propio experimento. La nutaraleza del gas es tal, que (vease el cap. IV) durante la dilatación adiabática del gas sin realización de trabajo, la temperatura del gas no varía.

La tesis expuesta es tanto más exacta, cuanto menor es la densidad del gas. Se hace totalmente exacta para la densidad del gas tan pequeña que tiende a desaparecer. Si el experimento de Gay-Lussac ha sido comprendido, entonces para su realización sirve el vaso con émbolo ya descrito. Solamente es necesario preocuparse de que el experimento transcurra adiabáticamente. Es necesario permitirle al gas dilatarse sin fuerza antagonista en la superficie exterior del émbolo. Después de finalizar la segunda etapa el aire tiene una temperatura de $-1°$C y un volumen igual a un metro cúbico.

Tercera etapa. Se fija el émbolo y se eleva (es claro, a volumen constante) la temperatura del aire en $1°$C. El trabajo volumétrico es igual a cero. La cantidad de calor obtenido por el sistema es igual a la capacidad calorífica total del aire a volumen constante. Luego de finalizar la tercera etapa, el aire tiene la temperatura de $0°$C y un volumen igual a un metro cúbico. El ciclo ha finalizado.

En la primera etapa del ciclo el sistema ha entregado una cantidad de calor igual a la capacidad calorífica total del aire a presión constante. En la segunda etapa el sistema ni recibió ni entregó calor: proceso adiabático.

En la tercera etapa el sistema recibió una cantidad de calor igual a la capacidad calorífica total del aire a volumen constante. En total, durante el ciclo el sistema entrega calor. La cantidad total de calor entregado

es igual a la diferencia entre la capacidad calorífica del aire a presión constante y la capacidad calorífica del aire a volumen constante.

Solamente en la primera etapa del proceso el trabajo volumétrico es distinto de cero. En la segunda etapa, la cantidad de trabajo volumétrico es igual a cero debido a la dilatación del aire sin fuerza antagonista; en la tercera etapa, debido a la constancia del volumen. En la primera etapa el volumen del aire disminuyó. La carga colgada descendió y realizó trabajo en el sistema. **En total**: en el ciclo el sistema **ha entregado** a los termostatos **calor**; a **carga** colgada **ha descendido y ha realizado trabajo en el sistema.**

Mayer disponía de los datos de Delaroche y de Berar sobre la capacidad calorífica del aire a presión constante. La capacidad calorífica del aire a volumen constante fue calculada por Mayer con ayuda de la ecuación de Laplace para la velocidad del sonido en el aire.

De este modo, Mayer podía haber hallado también el valor del equivalente mecánico del calor. Le hubiera sido necesario únicamente dividir la cantidad de trabajo total para todo el ciclo realizado en el sistema por la cantidad de calor total para todo el ciclo entregado por el sistema. ¡Qué gracioso y bonito es todo esto!

Los datos experimentales contemporáneos permiten calcular incomparablemente con mayor exactitud el valor del equivalente mecánico del calor que el que hubiera podido obtener Mayer:

(Cantidad total de trabajo en el proceso cíclico) : *(cantidad total de calor en el proceso cíclico) = equivalente mecánico del calor = 426,6, kgf·m/kcal* . . . . .*(9)*

La ecuación (*9*) expresa el **principio de equivalencia.**

Las sistemáticas y magníficas investigaciones (1843–1878) experimentales de Joule demostraron la constancia del equivalente mecánico del calor. El valor de esta

magnitud no depende ni de la naturaleza del sistema, ni del carácter del ciclo.

Es necesario solamente, como ya fue indicado, que el sistema realice un ciclo, que sea cerrado y que intercambie con otros sistemas calor y trabajo.

Aquí se puede describir sólo un experimento de Joule. El ciclo constaba de dos etapas. En la primera etapa, en condiciones adiabáticas y a presión atmosférica constante, en el sistema se realizaba trabajo (la carga descendía). La temperatura del sistema se elevaba.

En la segunda etapa el sistema entregaba calor a otros sistemas a presión exterior constante, y adquiría la temperatura inicial. Ambas etapas componían precisamente el ciclo.

Joule no realizó la segunda etapa del ciclo. La capacidad calorífica total a presión constante del sistema era conocida. Por tanto, Joule podía calcular la cantidad de calor que debería entregar el sistema para que su temperatura obtuviera el valor inicial. Joule realizó experimentalmente sólo la primera etapa adiabática (fig 15).

Al elevarse la temperatura, aumenta el volumen del sistema: el sistema realiza trabajo volumétrico en la presión exterior constante (la atmósfera es la fuente de trabajo).

Al descender la temperatura, disminuye el volumen del sistema: la presión exterior constante efectúa trabajo volumétrico en el sistema. Pero, en virtud de la ecuación (*4*), la cantidad total de trabajo volumétrico para todo el ciclo es igual a cero. Por esta razón, al calcular el equivalente mecánico del calor, no se considera el trabajo volumétrico. Se considera solamente el trabajo de las cargas en descenso.

R. E. Clausius (1822–1888) llamó al principio de equivalencia entre el trabajo y el calor primer principio de la termodinámica.

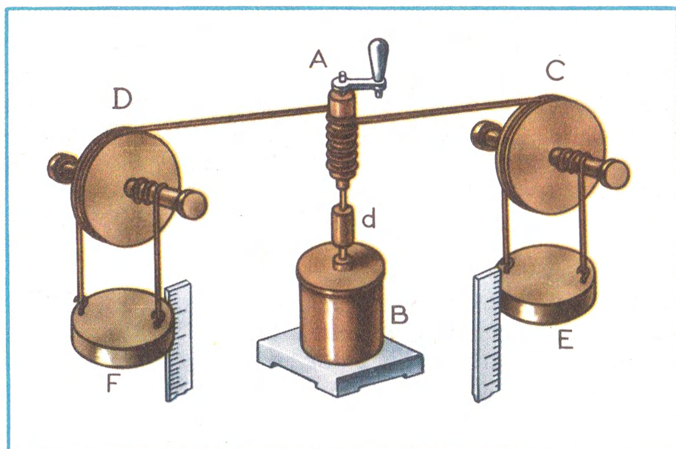


Fig. 15. **Experimento de Joule.** El líquido en el vaso *B* se agita en condiciones adiabáticas con ayuda del agitador *Ad*. La fuente de trabajo son las pesas (cargas) *E* y *F*. Las pesas al descender hacen girar el agitador. En el sistema (el líquido, el vaso y el agitador) se realiza trabajo. La temperatura del sistema se eleva. Para restablecer la temperatura inicial, a través de las paredes del vaso, permaneciendo inmóvil el agitador, se transmite calor a la fuente de calor. Se mide la cantidad de calor. El ciclo ha finalizado, todas las mediciones se han cumplido. Queda por calcular el equivalente mecánico del calor.

"En todos los casos de procesos cíclicos, cuando del calor surge trabajo, se consume una cantidad de calor proporcional al trabajo obtenido, y viceversa, al consumir el mismo trabajo se obtiene la misma cantidad de calor".

El principio de equivalencia enterró la esperanza sin fundamento de crear el motor perpétuo termodinámico.

Este principio excluye la posibilidad de realizar un ciclo, en el que el sistema realizara en total trabajo en

otros sistemas y no absorbiera en total una cantidad equivalente de calor de otros sistemas. La imposibilidad de un motor perpétuo puramente mecánico se hizo evidente mucho antes. Ya en el año 1775 la Academia de Ciencias francesa anunció que ella nunca más examinaría ninguna máquina que proporcione movimiento perpétuo. (Aquí el movimiento en el sentido de trabajo.) ¡La construcción del motor perpétuo es imposible!

Consecuencias del principio de equivalencia. La cantidad total de calor en el ciclo no es igual, en el caso general, a cero. Ejemplos: los ciclos de Mayer y Joule. De aquí la deducción: el calor **no** es una propiedad del sistema. La cantidad de calor obtenido (entregado) por el sistema depende no sólo de los estados inicial y final del sistema, sino que también del camino de transición de éste del estado inicial al final.

Después del descubrimiento del principio de equivalencia no se puede decir que el sistema contiene calor independientemente de si el calor es sustancia o movimiento de las partículas del cuerpo. Se puede decir solamente que el sistema **recibe** o **entrega** calor. El calor, así como el trabajo, **no** es una propiedad del sistema.

Sobre el calor, así como sobre el trabajo, se puede hablar solamente en relación con el proceso y durante el proceso que realiza el sistema, pero no en relación con su estado. "Nosotros debemos retener escrupulosamente en la memoria: nosotros sabemos sobre el calor solamente lo que sucede cuando él pasa de un cuerpo a otro. Nosotros no debemos suponer que el calor, cuando él ha entrado en el sistema, existe en este último en forma de calor" (J. K. Maxwell).

El calor, así como el trabajo, es una medida cuantitativa de la transmisión del movimiento de un sistema a otro, pero de movimiento ya **desordenado**. El calor se transmite por los movimientos caóticos de las moléculas

del cuerpo, no existiendo una dirección preferente en el movimiento de las moléculas. Así es la transmisión del movimiento al hacer contacto dos cuerpos con distintas temperaturas.

Para transmitir el movimiento desordenado no hay necesidad incluso del contacto directo de dos cuerpos con distintas temperaturas. Los cuerpos pueden estar separados. El movimiento se transmite a través del vacío por medio de las ondas electromagnéticas desordenadas. En este caso se habla sobre el calor de radiación.

El trabajo es la transmisión del movimiento ordenado. El calor es la transmisión del movimiento desordenado. Pero para los sistemas compuestos de un número pequeño de moléculas, la división de la transmisión en dos formas pierde el sentido. Ya no se puede estudiar semejantes sistemas por los métodos de la termodinámica.

En la transmisión del movimiento desordenado participan no menos de dos sistemas. Uno de ellos es el sistema estudiado por nosotros, el mismo que participa en la transmisión del movimiento ordenado. El segundo sistema, en el otro extremo de la transmisión, mide la cantidad de calor. En el segundo sistema no nos interesa nada más. A diferencia del sistema estudiado, este sistema se llama fuente de calor. (Antes los autores lo llamaban termostato). Como fuentes de calor pueden servir, por ejemplo, una mezcla de agua e hielo, un pedazo de cobre a una temperatura determinada. Por la variación de su temperatura (conociendo su capacidad calorífica) se mide la cantidad de calor transmitido. La fuente de calor no lo contiene.

Fuente de calor se debe comprender no en el sentido de fuente de agua, sino como, digamos, una fábrica de productos químicos es la fuente de fertilizantes.

Expliquemos ahora cómo se plantea un experimento termodinámico. El sistema se encuentra siempre **dentro** de los límites marcados, dentro de la envoltura, física

o mental. La fuente de trabajo (en principio es suficiente una para cualquier experimento) y las fuentes de calor (en dependencia del experimento pueden ser una, dos, muchísimas fuentes de calor) se encuentran fuera de los límites, fuera de la envoltura. Por esta razón, el movimiento ordenado y el movimiento desordenado siempre deben transmitirse a través de la envoltura, a través de los límites del sistema. Si no hay transmisión del movimiento ordenado a través de los límites del sistema, no hay trabajo. En el experimento de Gay-Lussac no hay transmisión del movimiento ordenado a través de los límites del sistema, a través de las paredes de ambas botellas de vidrio. La cantidad de trabajo en este experimento es igual a cero. En el experimento de Gay-Lussac tampoco hay transmisión del movimiento desordenado a través de los límites del sistema (debido a la pequeña duración del experimento y la mala conductibilidad térmica del vidrio). La cantidad de calor en el experimento de Gay-Lussac es igual a cero, es un experimento adiabático.

Al transmitir el movimiento, ordenado y desordenado, a través de los límites del sistema, la materia no debe pasar a través de los límites. En el caso contrario, es imposible medir la cantidad de trabajo y la cantidad de calor. Los conceptos de trabajo y de calor pierden su valor. Solamente el sistema cerrado es objeto del estudio termodinámico. Además, su interacción con otros sistemas debe limitarse a la transmisión de trabajo y de calor.

Semejante sistema se llama **sistema termodinámico**, y el proceso realizado por él, **proceso termodinámico.**

Energía interna del sistema. El principio de equivalencia se expresa por la ecuación (*9*). El valor **numérico** del equivalente mecánico del calor depende de la elección arbitraria de las unidades para la cantidad de trabajo y para la cantidad de calor. Pero, para fundamentar

experimentalmente este principio es necesario medir la cantidad de trabajo y la cantidad de calor aunque sea en unidades arbitrarias, pero independientes unas de las otras. Después del descubrimiento del principio de equivalencia se hizo posible medir la cantidad de trabajo y de calor **en una misma unidad**, pero nuevamente arbitraria. En la actualidad el trabajo y el calor se mide en joules. Para la unidad de medición común el equivalente mecánico del calor es igual a la unidad: (*cantidad total de trabajo en el proceso cíclico*) : (*cantidad total de calor en el proceso cíclico*) = *1* . . .(*10*).

La formulación del primer principio de la termodinámica puede ser ahora sustituida por otra, más simple (para los principiantes, tal vez, más peligrosa) : "**En todos los casos de procesos cíclicos, cuando del calor surge trabajo, se gasta una cantidad de calor igual al trabajo obtenido y, viceversa, al gastar un mismo trabajo se obtiene una misma cantidad de calor**" (R. Clausius). En lo sucesivo encontrará aplicación solamente la ecuación (*10*). ¡No olvidar, para qué condición ella es justa!

Escribamos la ecuación (*10*) en otra forma: (*cantidad total de calor en el proceso cíclico*) – (*cantidad total de trabajo en el proceso cíclico*) = *0* . . . (*11*)

La transformación matemática de la ecuación (10) no aumenta su contenido físico, pero permite revelar con mayor facilidad este contenido. El eminente físico L. de Broglie indicó: "El razonamiento matemático debe establecer los corolarios contenidos ya en las premisas, sin ser todavía evidentes; por lo tanto, no puede dar en sus deducciones más de lo que se contiene sin evidencia en las hipótesis de partida". La transformación matemática de la ecuación (*10*) en la ecuación (*11*) reveló precisamente el corolario: en cualquier ciclo termodinámico la diferencia entre la cantidad total de calor y la cantidad total de trabajo es siempre igual a cero. ¿Qué tiene de interesante este corolario? La

deducción que se saca de él: si la variación de una magnitud en el proceso cíclico es igual a cero, entonces esta magnitud es una propiedad del sistema. Aclaremos la deducción. El calor y el trabajo están enlazados no con el estado del sistema, sino que con el **proceso** realizado por éste. Por esta razón, la diferencia entre la cantidad de calor y la cantidad de trabajo caracteriza no la propiedad del sistema, sino que únicamente a la **variación** de la propiedad. Esta propiedad ha recibido el nombre de energía interna del sistema:
(*variación de la energía interna del sistema en el proceso*) = (*cantidad total de calor obtenido por el sistema en este mismo proceso*) – (*cantidad total de trabajo realizado por el sistema en este mismo proceso*) . . (*12*)

La ecuación (*12*) expresa la **ley de conservación y transformación de la energía**, aplicada a los procesos termodinámicos. Esta ecuación es también admirable por su estructura matemática y por su contenido físico. La energía interna del sistema es una propiedad del sistema. La variación de la energía interna del sistema en el proceso termodinámico depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y **no** del camino de transición de ésta del estado inicial al final. La variación de la energía interna en el ciclo es siempre igual a cero. El calor y el trabajo **no** figuran entre las propiedades del sistema. La cantidad de calor y la cantidad de trabajo **dependen** del camino de transición del sistema del estado inicial al final, y no sólo de los estados inicial y final. En el caso general, la cantidad de calor y la cantidad de trabajo en el ciclo no son iguales a cero. Así pues: la diferencia de dos magnitudes, que por separado **no** son propiedades del sistema, es igual a la variación de la propiedad del sistema. ¡Muy interesante e importante!

La estructura matemática de la ecuación (*12*) explica fácilmente el por qué "para los años 30 del siglo

pasado la mayoría de los científicos competentes estaban atormentados por las dudas respecto a la naturaleza del calor". Los científicos no podían comprender por qué en unos experimentos indudables el calor se comporta como si fuera una propiedad del sistema, y en otros, también irreprochables, no es propiedad. ¿Puede ser así? ¡**Puede ser**! En los procesos en los que la cantidad de trabajo es igual a cero, la cantidad de calor es igual a la variación de la energía. En estos procesos la cantidad de calor depende solamente de los estados inicial y final del sistema, y no depende del camino de transición de éste del estado inicial al final.

Pero, éste no es un caso excepcional, cuando el calor imita a la propiedad del sistem. Sea que la única forma de trabajo en el proceso es el trabajo volumétrico a presión constante. Entonces, según la ecuación (*4*), la cantidad de trabajo depende sólo de los estados inicial y final del sistema. La cantidad de calor, en virtud de la ecuación (*12*), de nuevo depende únicamente de los estados inicial y final del sistema. Los experimentos de Taylor – Rijman, los experimentos de Fahrenheit – Boerhaave y la ley de Hess encuentran todos explicación. Pero, quién en el siglo XVIII y a principios del siglo XIX podía sospechar: la realización de las mediciones calorimétricas a presión constante (atmosférica) es la condición con la cual el calor puede ser considerado como si fuera una propiedad del sistema. **Hasta** el descubrimiento del principio nadie lo podía sospechar. **Después** del descubrimiento del principio, esto lo podía adivinar cualquiera.

Parte de la energía interna del sistema depende de la temperatura. Esta parte se llama energía térmica del sistema. Con la variación de la temperatura varían las velocidades de movimiento de las moléculas. La segunda hipótesis sobre la naturaleza del calor se refiere

no al calor en el sentido termodinámico contemporáneo de este concepto, sino que a la energía térmica.

En los procesos adiabáticos el trabajo imita a la propiedad del sistema. En estos procesos, por definición, la cantidad de calor es igual a cero y la cantidad de trabajo es igual (con el signo contrario) a la variación de la energía interna del sistema. Para meter a presión el émbolo en el mechero de aire se debe realizar trabajo **en** el sistema. La energía interna (térmica) del sistema aumenta. La elevación de la temperatura es precisamente la expresión del aumento de la energía interna. Nadie dirá que durante la compresión **adiabática** la elevación de la temperatura ha sido proporcionada por la transformación del trabajo en calor. Tal afirmación no tendría totalmente sentido. **Dentro** del sistema no se puede hablar ni de trabajo ni de calor.

Examinemos un proceso en el que la cantidad total de calor es igual a cero y la cantidad total de trabajo es igual a cero. Entonces, en virtud de la ecuación (*12*), la variación de la energía interna también es igual a cero y la propia energía interna permanece **constante.** El sistema cerrado que no intercambia calor y trabajo con otros sistemas se llama sistema aislado. La energía interna de un sistema **aislado** no varía, permanece constante: ley de conservación de la energía en los procesos termodinámicos.

La ecuacion (*12*) se emplea con frecuencia en los cálculos termodinámicos. En el experimento de Gay-Lussac el gas (de pequeña densidad) se ha dilatado sin que varíe la temperatura. Según las condiciones del experimento, las cantidades de calor y de trabajo son iguales a cero. Entonces, de acuerdo con la ecuación (*12*), para la variación isotérmica del volumen del gas (de pequeña densidad), la variación de la energía del gas es igual a cero. Pero la variación de la ener-

gía del gas, al variar isotérmicamente el volumen, siempre es igual a cero, no solamente en el experimento de Gay-Lussac. El gas puede ser dilatado isotérmicamente con realización de trabajo. En este caso, el gas debe recibir calor. La cantidad de calor es igual a la cantidad de trabajo. Según la ecuación (*12*), la variación de la energía, claro está, es igual a cero. Gastando trabajo, el gas puede ser comprimido isotérmicamente. En este caso, el gas entrega calor. La cantidad de calor entregado por el gas de nuevo es igual a la cantidad de trabajo gastado en el gas. De otro modo, para la variación isotérmica del volumen, la variación de la energía del gas no sería igual a cero.

Una vez elegidos dos estados inicial y final del sistema, se puede, en cualquier trayecto desde el estado inicial hasta el final, cambiar, **según se desee,** bien la cantidad de calor, bien la cantidad de trabajo, pero **no** ambas cantidades al mismo tiempo.

Capítulo VI

Segundo principio de la termodinámica

En los años 50 del siglo pasado la termodinámica volvió a la idea de Carnot, pero ya armada del principio de equivalencia.

Principio de Carnot. La máquina térmica (sistema termodinámico) realiza un ciclo. La máquina recibe cierta cantidad de calor del calentador, o sea, de la fuente de calor con una temperatura más alta y entrega la misma cantidad de calor (según Carnot) al refrigerador, es decir, a la fuente de calor con una temperatura más baja. Según Carnot, como equivalente de la "caída" de la cantidad **invariable** de calor, la máquina produce trabajo en la fuente de trabajo, eleva la carga.

El principio de equivalencia terminó con la idea sobre la cantidad invariable de calor, por eso parte de la enunciación de Carnot es errónea. La acción de la máquina térmica se debe describir correctamente de la manera siguiente: ella recibe del calentador cierta cantidad de calor y entrega **menor** cantidad de calor al refrigerador. La diferencia entre la cantidad de calor recibido por la máquina del calentador y la cantidad de calor entregado por la máquina al refrigerador es igual a la cantidad total de calor recibido por la máquina en el ciclo. De acuerdo con el principio de equivalencia, la cantidad **total** de calor recibido por la máquina en el ciclo es igual a la cantidad **total** de trabajo realizado en el ciclo: la ecuación (*10*). El equivalente de trabajo realizado por la máquina es no la "caída" de calor, sino que su desaparición. A mediados del siglo XIX los experimentos confirmaron que la cantidad de calor entregado por la máquina al refrige-

rador es **menor** que la cantidad de calor recibido por la máquina del calentador, es decir, confirmaron el principio de equivalencia. Pero el principio de equivalencia **no** puede decir si se necesitan o no para el funcionamiento de la máquina térmica dos fuentes de calor con distintas temperaturas.

No obstante, el principio de equivalencia no es la única ley general que determina el funcionamiento de la máquina térmica.

Según Carnot, para efectuar trabajo, a la máquina térmica le es necesaria la transición del calor del calentador al refrigerador. ¡Correcto y genial! **Esta es la segunda ley general.** La comparación de la máquina térmica con el molino de agua no es completa: para que la máquina térmica pueda ejecutar cierta cantidad de trabajo debe desaparecer igual cantidad de calor (principio de equivalencia); al mismo tiempo, cierta (otra) cantidad de calor debe pasar "caer" del calentador al refrigerador (principio de Carnot). Clausius fue el primero (1850) en explicar el funcionamiento de la máquina térmica uniendo ambos principios: "De acuerdo con la suposición de Carnot la ejecución de trabajo tiene como equivalente solamente la transición del calor del cuerpo más caliente al más frío sin disminución de la cantidad de calor. La última parte de esta suposición (la cantidad de calor no disminuirá) contradice el primer principio de la termodinámica y debe ser renunciada, si queremos obedecer este principio. Ya no necesitamos otro equivalente del trabajo realizado, después de que hemos aceptado como tal la desaparición real de calor. No obstante, existe la posibilidad de que la transición del calor sucede al mismo tiempo que la desaparición del calor. Es posible que el calor transmitido esté también, de un modo determinado, relacionado con el trabajo realizado. Por esta razón, es necesario investigar si le es propia a esta

suposición, no sólo la posibilidad, sino que también la suficiente probabilidad".

Postulado de Carnot–Thomson. W. Thomson (nombrado más tarde, por sus méritos científicos, lord Kelvin, 1834–1907) en el año 1852 postuló: **en el ciclo isotérmico**, casi estático o no estático, el sistema no puede ejecutar trabajo, levantar la carga y recibir, de acuerdo con el principio de equivalencia, de la única fuente de calor una cantidad de calor igual a la cantidad de trabajo. En el ciclo isotérmico no estático, la fuente de trabajo puede efectuar trabajo en el sistema, y entonces ella, de acuerdo con el principio de equivalencia, entregará a la única fuente de calor una cantidad de calor igual a la cantidad de trabajo.

Del capítulo I ya conocemos un ejemplo de ciclo isotérmico no estático. En dicho ciclo no se puede utilizar la variación del volumen para elevar la carga. La carga puede sólo descender y realizar trabajo en el sistema.

El principio de equivalencia elimina la perplejidad que surgió en el capítulo I: ¿cómo pudo la carga pasar de un nivel más alto a un nivel más bajo y encontrarse en ambos niveles en reposo?

El experimento de Joule también es un ejemplo de ciclo isotérmico no estático. La carga **desciende**, el trabajo se ejecuta en el sistema y éste **entrega** a una fuente de calor una cantidad de calor igual a la cantidad de trabajo.

Examinemos ahora el ciclo isotérmico **casi estático.** Si en este ciclo, en una dirección de su realización, la fuente de trabajo realizara trabajo en el sistema (descendiera la carga), entonces, en la dirección inversa del ciclo, el sistema ejecutaría la misma cantidad de trabajo en la fuente de trabajo (la carga ascendería). Pero, Thomson prohibe esta última posibilidad. Por esta

razón, cualquiera que sea la dirección de realización del ciclo isotérmico casi estático, la cantidad total de trabajo debe ser igual a cero. De acuerdo con el principio de equivalencia la cantidad total de calor también debe ser igual a cero. **Después de finalizar el ciclo isotérmico casi estático, la carga permanece en su nivel inicial, la fuente de calor ni recibió ni entregó calor.** "Es imposible poner en funcionamiento una máquina térmica si hay una sola fuente de calor". La posibilidad de la creación de semejante máquina no incumpliría el principio de equivalencia. La máquina ejecutaría trabajo a base del calor, este último sería entregado a la máquina por la fuente de calor. Por su importancia práctica semejante máquina, si ésta fuera posible, sustituiría completamente el motor perpétuo. Si se pudiera crear un motor isotérmico, entonces la temperatura del Mar Negro (la única fuente de calor) descendería un grado después de cada cien años de trabajo continuo del motor de una potencia de casi mil millones de caballos de vapor. Este ejemplo explica por qué el motor isotérmico se llama también motor perpétuo de segundo género a diferencia del motor perpétuo de primer género. La creación del último motor incumpliría el principio de equivalencia.

El postulado de Thomson es la redacción del principio de Carnot y en la termodinámica se habla del postulado de Carnot–Thomson.

En el capítulo I hallamos que el trabajo volumétrico del ciclo isotérmico casi estático es igual a cero y ni se mencionó el postulado de Carnot–Thomson. ¿Por qué ha surgido ahora la necesidad de este postulado? En el capítulo I se explica por qué en el ciclo isotérmico casi estático el trabajo volumétrico es igual a cero: la presión, siendo constante la temperatura, depende únicamente del volumen y el ciclo isotérmico casi estático se hace degenerado. Pero también a

temperatura constante la presión del sistema puede depender no sólo del volumen. Coloquemos, por ejemplo, un vaso con sustancia entre las placas de un condensador electrostático. La diferencia de tensión entre las placas puede ser cambiada independientemente de las variaciones del volumen y de la temperatura. Del valor de esta diferencia depende la presión, tanto a temperatura constante, como a volumen constante.

Valiéndose de los razonamientos del capítulo I ya no se puede demostrar que la cantidad total de trabajo del ciclo casi estático, la cantidad de trabajo volumétrico más la cantidad de trabajo para la carga (descarga) del condensador, es igual a cero. Aquí se necesita el postulado de Carnot–Thomson.

Postulado de Clausius. Clausius examina un ciclo en el que participan dos fuentes de calor: un calentador y un refrigerador. El postula: cualquiera que sea el ciclo, casi estático o no estático, como resultado de él nunca sucederá que la cantidad total de trabajo sea igual a cero, y que el sistema reciba del refrigerador cierta cantidad de calor y entregue al calentador la misma cantidad de calor. El ciclo de Clausius, incluso si fuera realizable, no contradiría el principio de equivalencia: la cantidad total de trabajo en el ciclo es igual a cero, pero también la cantidad total de calor es igual a cero.

Revelemos la relación lógica entre los postulados de Carnot–Thomson y de Clausius. Supongamos que se ha logrado realizar el ciclo en el que se infringiera el postulado de Clausius: siendo la cantidad total de trabajo igual a cero, cierta cantidad de calor pasaría del refrigerador al calentador. Realicemos luego otro ciclo, completamente realizable: el calentador entrega al sistema la cantidad de calor que él recibió en el ciclo de Clausius; el sistema entrega al refrigerador

la menor cantidad de calor. La diferencia entre ambas cantidades de calor es igual, de acuerdo con el principio de equivalencia, a la cantidad total de trabajo realizado por el sistema en el ciclo.

En resumen de ambos ciclos sólo una fuente de calor (en nuestro ejemplo, el refrigerador) ha entregado cierta cantidad de calor, igual a la diferencia entre las dos cantidades de calor en el segundo ciclo. El sistema ha ejecutado trabajo que por su magnitud es igual al calor entregado por el refrigerador. ¿Se ha creado un motor perpétuo de segundo género? ¡**No**! Simplemente se ha excluido el ciclo de Clausius "El calor no puede pasar por sí mismo del cuerpo más frío al más caliente", –afirmaba Clausius. Pero el calor puede pasar por sí mismo del cuerpo más caliente al más frío. Es completamente posible el ciclo no estático con los resultados: la cantidad total de trabajo es igual a cero; el sistema ha recibido del calentador cierta cantidad de calor y ha entregado la misma cantidad de calor al refrigerador. (En total, la cantidad de calor en el ciclo es igual, claro está, a cero).

Examinemos ahora un ciclo **casi estático** en el que participan dos fuentes de calor: un calentador y un refrigerador. Supongamos que la cantidad total de trabajo en el ciclo casi estático es igual a cero. Entonces, no sólo la cantidad total de calor es igual a cero, sino que también es igual a cero cada una de las dos cantidades de calor **por separado.** Ni el calentador, ni el refrigerador obtuvieron y entregaron calor.

Si en una dirección del ciclo casi estático el calentador hubiera entregado cierta cantidad de calor y el refrigerador hubiera recibido la misma cantidad de calor (¿cosa, al parecer, posible?), entonces, en la dirección contraria del ciclo casi estático el refrigerador entregaría cierta cantidad de calor y el calentador recibiría la misma cantidad de calor. Siendo la cantidad

total de trabajo igual a cero, este resultado es imposible. Entonces, también es imposible en la primera dirección del ciclo casi estático.

El problema más inmediato es examinar desde el punto de vista termodinámico ciclos casi estáticos en los que participan dos fuentes de calor, o sea, los ciclos casi estáticos de Carnot. La relación demostrada entre los postulados significa que, a pesar de la diferencia de las formulaciones, ambos confirman algo común.

De acuerdo con ambos postulados después de finalizar el ciclo **casi estático** de Carnot, varían **los tres** participantes del ciclo, las dos fuentes de calor y la fuente de trabajo, o no varía **ninguno de ellos.** (El cuarto participante del ciclo, la sustancia (cuerpo) de trabajo de la máquina, no puede variar después de finalizar el ciclo). Ambos postulados prohiben las variaciones solamente en dos participantes del ciclo. (El principio de equivalencia excluye la variación en un solo participante del ciclo). Los postulados se diferencian uno del otro por la elección de las parejas de estos participantes: una fuente de calor y una fuente de trabajo en el postulado de Carnot–Thomson; dos fuentes de calor en el postulado de Clausius.

Ciclos casi estáticos de Carnot. Del capítulo I se conoce como se debe realizar el proceso casi estático. Se conoce también el ciclo en el que participan dos fuentes de calor: el calentador y el refrigerador. Las dos etapas isotérmicas de este ciclo eran también casi estáticas. El sistema pasaba de la temperatura del calentador a la temperatura del refrigerador y viceversa a volumen constante. La cantidad de trabajo en cada transición era igual a cero.

Pero al pasar el calor del calentador al refrigerador se puede obtener trabajo. Por esta razón, el ciclo

no era el más perfeccionado y Carnot inventó otro ciclo casi estático. Carnot conservó las dos etapas isotérmicas del ciclo. Pero el sistema pasaba de una isoterma a otra adiabáticamente con ejecución (gasto) de trabajo. Al variar adiabáticamente (y casi estáticamente) el sistema con ejecución de trabajo, disminuye la energía interna del sistema y la temperatura del sistema desciende desde la temperatura del calentador hasta la temperatura del refrigerador. Gastando trabajo adiabático en el sistema (crece la energía interna del sistema) se aumenta la temperatura del sistema desde la temperatura del refrigerador hasta la temperatura del calentador.

El ciclo de Carnot consta de cuatro etapas. En la primera etapa, la isotérmica, el sistema, a la temperatura del calentador, recibe cierta cantidad de calor del calentador y realiza trabajo, elevando la carga. En el caso general, la cantidad de calor recibido por el sistema no es igual a la cantidad de trabajo realizado por el sistema. La diferencia entre ambas cantidades es igual de acuerdo con la ecuación (*12*), a la variación de la energía interna del sistema.

En la segunda etapa, la adiabática, el sistema efectúa trabajo, eleva la carga. La energía interna del sistema disminuye en la cantidad de trabajo realizado por el sistema, la temperatura del sistema desciende. Cuando la temperatura del sistema alcanza la temperatura del refrigerador, se finaliza la etapa adiabática. En la tercera etapa, isotérmica, el sistema, a la temperatura del refrigerador, entrega cierta cantidad de calor al refrigerador y la carga desciende, ejecuta trabajo en el sistema. La cantidad de calor entregado por el sistema en la tercera etapa es menor que la cantidad de calor recibido por el sistema en la primera etapa. La tercera etapa se debe terminar de tal modo que en la cuarta etapa, adiabática, se pueda cerrar

el ciclo, hacer que el sistema vuelva a su estado inicial. En la cuarta etapa, adiabática, la fuente de trabajo efectúa trabajo en el sistema, la carga desciende. La energía del sistema aumenta en la cantidad de trabajo realizado en el sistema, la temperatura del sistema asciende hasta la temperatura del calentador. El ciclo ha finalizado. El sistema, en resumen, ha realizado trabajo en la fuente de trabajo: al finalizar el ciclo la carga ha ascendido. La cantidad de trabajo ejecutado por el sistema, de acuerdo con el principio de equivalencia, es igual a la diferencia entre la cantidad de calor recibido por el sistema del calentador y la cantidad de calor entregado por el sistema al refrigerador. El ciclo descrito se llama ciclo térmico de Carnot.

El ciclo térmico de Carnot realizado en el sentido contrario, se convierte en ciclo refrigerante. En el ciclo refrigerante casi estático de Carnot la fuente de trabajo, en resumen, realiza trabajo en el sistema. Después de finalizar el ciclo refrigerante, la carga desciende tanto como ascendió después de finalizar el ciclo térmico En el ciclo refrigerante casi estático el refrigerador entrega al sistema cierta cantidad de calor, igual a la que el sistema entrega al refrigerador en el ciclo térmico. En el ciclo refrigerante casi estático el sistema entrega al calentador la misma cantidad de calor que el sistema recibe del calentador en el ciclo térmico.

Según el principio de equivalencia, en el ciclo refrigerante el sistema entrega al calentador **mayor** cantidad de calor que la que el sistema ha recibido del refrigerador, mayor en la cantidad de trabajo realizado por la fuente de trabajo en el sistema.

De este modo, la cantidad de calor que el calentador entrega en el ciclo térmico y que recibe en el ciclo refrigerante es siempre **mayor** que la cantidad de calor que el refrigerador recibe en el ciclo térmico y que entrega en el ciclo refrigerante; siempre es mayor en

la cantidad de trabajo que el sistema ejecuta en la fuente de trabajo en el ciclo térmico y que la fuente de trabajo realiza en el sistema en el ciclo refrigerante.

Tres magnitudes: dos cantidades de calor y una cantidad de trabajo, están enlazadas entre sí por una sola ecuación del principio de equivalencia, por la ecuación (*11*).

Pero, ¿se puede elegir, según se desee, los valores de dos magnitudes cualesquiera de las tres que figuran en la ecuación (*11*)? Se podría, sin tomar en consideración el segundo principio, sin tomar en consideración los postulados de Carnot – Thomson y de Clausius.

Utilicemos un mismo calentador (es decir, un calentador con una misma temperatura) y un mismo refrigerador (es decir, un refrigerador con una misma temperatura) para realizar los ciclos casi estáticos de Carnot. Los sistemas pueden ser muy distintos. Probemos variar arbitrariamente de un ciclo casi estático a otro dos de las magnitudes que figuran en la ecuación (*11*). Admitamos que las cantidades de calor entregada (recibida) por el calentador son iguales en ambos ciclos. Las cantidades de calor recibida (entregada) por el refrigerador son distintas en ambos ciclos. Son también distintas en ambos ciclos las cantidades de trabajo realizado por el sistema en la fuente de trabajo (realizado por la fuente de trabajo en el sistema). Realicemos uno de los ciclos como térmico y otro como refrigerante, y saquemos el total.

En un ciclo el calentador ha entregado (recibido) cierta cantidad de calor, en el otro ha recibido (entregado) la misma cantidad de calor. Después de finalizar ambos ciclos, uno térmico y otro refrigerante, el calentador ni ha recibido ni ha entregado calor. Pero la cantidad de calor recibido (entregado) por el refrigerador de un ciclo no es igual a la cantidad de calor entregado (recibido) por el refrigerador en el otro ciclo.

Tampoco son iguales las cantidades de trabajo en ambos ciclos. Por esta razón, en resumen, de la realización de un ciclo como térmico y el otro como refrigerante, el refrigerador entregará (recibirá) cierta cantidad de calor, y el sistema efectuará en la fuente de trabajo (la fuente de trabajo efectuará en el sistema) igual cantidad de trabajo. Pero el resumen contradice el postulado de Carnot–Thomson para el ciclo isotérmico casi estático: la cantidad total de trabajo debe ser igual a cero. Por lo tanto **no se puede** elegir arbitrariamente los valores de dos magnitudes de las tres que figuran en la ecuación (*11*). El valor de la cantidad de calor entregado (recibido) por el calentador determina los valores de las otras dos magnitudes.

La demostración es aplicable también para el caso cuando la cantidad de calor recibido (entregado) por el refrigerador en un ciclo casi estático de Carnot es igual a la cantidad de calor recibido (entregado) en el otro ciclo casi estático de Carnot. Los valores de las otras dos magnitudes en ambos ciclos, por suposición, son distintas. El carácter erróneo de la suposición de nuevo se pondrá de manifiesto en que el resumen de ambos ciclos, uno térmico y otro refrigerante, infringe el postulado de Carnot–Thomson.

Admitamos ahora que las cantidades de trabajo realizado por el sistema en la fuente de trabajo (realizado por la fuente de trabajo en el sistema) son iguales en ambos ciclos. La cantidad de calor entregado (recibido) por el calentador y la cantidad de calor recibido (entregado) por el refrigerador, son distintas en ambos ciclos. Realicemos uno de los ciclos de Carnot como térmico y el otro como refrigerante. En un ciclo el sistema ha ejecutado trabajo en la fuente de trabajo, en el otro ciclo la fuente de trabajo ha ejecutado **la misma** cantidad de trabajo en el sistema.

Al finalizar ambos ciclos, uno térmico y otro re-

frigerante, la cantidad total de trabajo es igual a cero. Pero la cantidad de calor entregado por el calentador en un ciclo, no es igual a la cantidad de calor recibido por el calentador en el otro ciclo. La cantidad de calor recibido por el refrigerador en un ciclo, tampoco es igual a la cantidad de calor entregado por el refrigerador en el otro ciclo. En resumen de ambos ciclos, uno térmico y el otro refrigerante, el calentador ha entregado (recibido) cierta cantidad de calor y el refrigerador ha recibido (entregado) igual cantidad de calor.

Pero el resultado contradice el postulado de Clausius: si en el ciclo casi estático de Carnot la cantidad de trabajo es igual a cero, entonces también **cada una** de las dos cantidades de calor **por separado** es igual a cero.

Se han agotado todas las suposiciones erróneas posibles. En el ciclo casi estático de Carnot, para las temperaturas invariables del calentador y el refrigerador, se puede elegir arbitrariamente el valor de sólo una de estas tres magnitudes, indiferentemente de cual de ellas. Los valores de las otras dos magnitudes ya resultarán prefijados por el valor elegido de **una** magnitud y por las **temperaturas del calentador y del refrigerador.**

Realicemos ahora, entre dos temperaturas invariables, cierto número (*n*) de iguales ciclos casi estáticos de Carnot. Todos ellos en una misma dirección. Saquemos el total. La cantidad de calor entregado (recibido) por el calentador será *n* veces mayor que la cantidad de calor entregado (recibido) por el calentador en un ciclo separado. Lo mismo será justo para la segunda cantidad de calor y para la cantidad de trabajo. Enunciemos el resultado: en el ciclo casi estático de Carnot, la relación entre dos magnitudes cualesquiera no depende del valor de una de estas magnitudes, sino

que depende **solamente** de las temperaturas del calentador y del refrigerador. ¡Qué deducción más importante!

Escala termodinámica de temperaturas. Examinemos dos relaciones (la segunda, en el siguiente parágrafo) Dividamos el valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el calentador con el sistema (sin tomar en consideración quién recibió, quién entregó calor) por el valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el refrigerador con el sistema (sin tener de nuevo en cuenta la dirección del intercambio). El ciclo de Carnot es casi estático. La relación obtenida es un número abstracto, adimensional. Ella está por completo definida, si están **físicamente** definidas ambas temperaturas **por los estados** del calentador y del refrigerador. La relación de las dos cantidades de calor en el ciclo casi estático de Carnot no puede depender del termómetro o de la escala de temperaturas por la cual se mide la temperatura.

Así pues:

(valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el calentador con el sistema en el ciclo casi estático de Carnot): *(valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el refrigerador con el sistema en este mismo ciclo)* = *(número abstracto, cuyo valor se define solamente por las temperaturas del calentador y del refrigerador)* . . . . *(13)*

Sin el termómetro y sin la escala de temperaturas se puede revelar la forma de dependencia de este número abstracto de ambas temperaturas. Es necesario únicamente saber distinguir la temperatura más alta de la más baja. Para ello es suficiente el termoscopio. Conociendo el postulado de Clausius, diremos: el sistema que entrega calor durante el contacto directo de dos sistemas, tiene una temperatura más alta (mejor dicho:

esta temperatura **se le ha llamado** más alta); el sistema que recibe calor, tiene una temperatura más baja (más exactamente: esta temperatura **se le ha llamado** más baja). ¡Es una desgracia mezclar la física con la terminología! Al hacer contacto directo dos sistemas con distintas temperaturas, uno de los sistemas entrega calor y el otro lo recibe. Esto es física. Ella permite disponer las temperaturas de los sistemas en una serie simple. Pero, temperatura "alta", temperatura "baja", el calor "desciende", todo esto es terminología. Cambiar esta terminología (pero no la física) está en nuestro poder. En lugar de temperatura "alta" se puede decir "brillante", en lugar de temperatura "baja", temperatura "oscura", en vez de decir el calor "desciende" se puede decir el calor "destiñe". ¿Hubiera comparado Carnot la máquina térmica con el molino de agua si estuviera divulgada semejante terminología? Pero volvamos a los ciclos de Carnot.

A nuestra disposición tres fuentes de calor con distintas temperaturas. Llamémoslas en el orden de transmisión de calor alta, media y baja. Realicemos un ciclo casi estático de Carnot con participación de las fuentes de calor con temperaturas alta y baja. La fuente de calor con baja temperatura recibe la cantidad de calor elegida por nosotros. De acuerdo con la ecuación (*13*), esta cantidad de calor, junto con las temperaturas del calentador y del refrigerador, determinará la cantidad de calor entregado por el calentador. Realicemos un segundo ciclo casi estático entre las fuentes de calor con temperaturas alta y media. El calentador, o sea, la fuente de calor de alta temperatura entrega la misma cantidad de calor que en el primer ciclo casi estático. Entonces, el refrigerador, o sea, la fuente de calor de temperatura media recibirá una cantidad de calor determinada por la ecuación (*13*). En el tercer, último, ciclo casi estático de Carnot participan las fuentes de

calor de temperaturas media y baja. Podemos realizar el ciclo de tal manera que el refrigerador, o sea, la fuente de calor de baja temperatura reciba **la misma** cantidad de calor que en el ciclo de alta temperatura – baja temperatura. Pero ya **no** está en nuestro poder disponer de la cantidad de calor que el calentador, es decir, la fuente de calor de temperatura media, entrega en el tercer ciclo, en el ciclo de temperatura media – baja temperatura. Entra en vigor la ecuación (*13*). Preguntemos: ¿será igual la cantidad de calor que recibe la fuente de calor con temperatura media en el ciclo de alta temperatura – temperatura media a la cantidad de calor que entrega la fuente de calor con temperatura media en el ciclo de temperatura media – baja temperatura? ¡No olvidar que, según las condiciones de los experimentos, en los ciclos de alta temperatura – baja temperatura y temperatura media – baja temperatura, la fuente de calor con baja temperatura recibe **una misma** cantidad de calor! Con otras palabras, se pregunta: ¿depende o no, el resultado del ciclo casi estático de Carnot de si se realiza el ciclo de una vez entre las temperaturas alta y baja, o en dos etapas, al principio entre las temperaturas alta y media, y luego entre las temperaturas media y baja? El resultado debe ser siempre el mismo, de lo contrario será infringido el postulado de Carnot – Thomson.

Realicemos el ciclo de alta temperatura – baja temperatura en una dirección, y los otros dos ciclos en la dirección inversa. Supongamos que el resultado de la realización del ciclo casi estático de Carnot entre las dos temperaturas extremas en una etapa, se diferencia del resultado de la realización del ciclo entre estas mismas temperaturas, pero en dos etapas, con participación de la fuente de calor con temperatura intermedia. Entonces, solamente una fuente de calor, la fuente con temperatura intermedia (media), recibirá (entre-

gará) cierta cantidad de calor. Pero el postulado de Carnot–Thomson prohibe semejante resultado.

¿Qué conclusión se saca de todos estos, algo largos, pero simples, razonamientos? Una conclusión muy importante es la siguiente. Compongamos la relación entre las cantidades de calor (sin tomar en cuenta la dirección de transmisión) en el ciclo de alta temperatura – temperatura media y semejante relación para el ciclo de temperatura media – baja temperatura. Dividamos la primera relación por la segunda. Entonces, el cociente obtenido debe ser igual a la relación de las cantidades de calor en el ciclo de alta temperatura – baja temperatura. Hagamos uso de la ecuación (*13*) y escribamos la deducción:

(*número abstracto, cuyo valor se determina por las temperaturas alta y baja*) = (*número abstracto, cuyo valor se determina por las temperaturas alta y media*): (*número abstracto, cuyo valor se determina por las temperaturas media y baja*) . . . . (*14*)

En el primer miembro de la ecuación (*14*) no figura la temperatura media, mientras que en el segundo miembro figura en el dividendo y en el divisor. Si el primer miembro de la ecuación no depende de la temperatura media, entonces tampoco el segundo miembro puede depender de la misma.

Al dividir el dividendo por el divisor la temperatura media debe anularse. Esto es posible en el caso único:

(*número abstracto, cuyo valor se determina por las temperaturas alta y media*) = (*número, cuyo valor se determina por la temperatura alta*) : (*número, cuyo valor se determina por la temperatura media*);

(*número abstracto, cuyo valor se determina por las temperaturas media y baja*) = (*número, cuyo valor se determina por la temperatura media*) : (*número, cuyo valor se determina por la temperatura baja*).

Para el primer miembro de la ecuación (*14*), entonces, se obtiene:
(*número abstracto, cuyo valor se determina por las temperaturas alta y baja*) = (*número, cuyo valor se determina por la temperatura alta*) : (*número, cuyo valor se determina por la temperatura baja*).

Ahora la temperatura media no figura ni en el primer miembro ni en el segundo miembro de la ecuación. Utilicemos los nuevos valores y escribamos de nuevo la ecuación (*13*):
(*valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el calentador con el sistema en el ciclo casi estático de Carnot*) : (*valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el refrigerador con el sistema en el mismo ciclo*) = (*número, cuyo valor se determina por la temperatura del refrigerador*) . . . . (*15*)

¡Un resultado físico importantísimo! Toda la política termotécnica queda determinada por él. Con él están relacionadas muchas consecuencias termodinámicas, a una de las cuales nos dedicaremos ahora. La relación de las dos cantidades de calor en el ciclo casi estático de Carnot, el primer miembro de la ecuación (*15*), depende **solamente de las temperaturas del calentador y del refrigerador, y ¡de nada más**! Las temperaturas se determinan por los estados del calentador y del refrigerador. Se puede decir que esta relación es absoluta. Por la ecuación (*15*) es también absoluto **todo** el segundo miembro de la ecuación (*15*), **toda la fracción**. Por separado, **ni** el numerador **ni** el denominador de la fracción poseen rasgos absolutos. Aisladamente del termómetro y de la escala termométrica el numerador y el denominador **no** tienen valores numéricos determinados, **ni** los pueden tener. Leamos de nuevo lo que se había escrito sobre la relación de las presiones del helio para dos temperaturas en el termómetro de gas de volumen constante. Ya hace mucho

la dependencia entre la presión del gas, a volumen constante, y la temperatura se utilizaba para construir el termómetro y crear la escala termométrica, ecuación (*8*). La ecuación (*15*) fue empleada por V. Thomson para estos fines en los años 1848–1854. Lo dicho sobre la escala termométrica del termómetro de gas de volumen constante es aplicable a la escala termométrica de Thomson (Kelvin). Es necesario solamente sustituir la presión por la cantidad de calor.

Thomson **admitió**:
(*valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el calentador con el sistema en el ciclo casi estático de Carnot*) : (*valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el refrigerador con el sistema en este mismo ciclo*) = (*valor numérico de la temperatura del calentador*) : (*valor numérico de la temperatura del refrigerador*) . . . . (*16*)

La admisión (*16*) es la base de la escala termodinámica de temperaturas. La segunda admisión, introducida ahora al construir la escala termodinámica, se distingue de la admisión del propio Thomson. Hoy día **se acepta**: la temperatura termodinámica del punto triple del agua es igual a 273,16 K exactamente. En principio se puede medir la relación de las dos cantidades de calor en el ciclo casi estático de Carnot entre cualquier temperatura y la temperatura del punto triple del agua. Entonces, valiéndose de la ecuación (*16*), se puede calcular el valor de la temperatura termodinámica para cualquier estado del sistema. Los valores de las temperaturas termodinámicas coinciden totalmente con los valores de las temperaturas medidas por medio del termómetro de helio de volumen constante (siendo pequeña la densidad del hielo en el termómetro).

La escala termodinámica de temperaturas se llama también escala absoluta: cualquiera que sea la elección de la sustancia, que realiza el ciclo casi estático de

Carnot, se obtienen los mismos valores de la temperatura, conservando en vigor las dos admisiones (suposiciones) introducidas.

Cero absoluto de temperatura. De la ecuación (*15*) se deriva una importante deducción sobre la existencia de un límite inferior de temperatura.

Sobre la mínima temperatura escribieron ya en el año 1690 el filósofo J. Locke (1632–1704), en el año 1699 Amonton y en el año 1749 M.V. Lomonósov. Rindámosles homenaje a todos ellos.

En el ciclo casi estático de Carnot el valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el refrigerador con el sistema es siempre menor que el valor numérico de la cantidad de calor intercambiado por el calentador con el sistema. En el caso extremo el refrigerador puede no recibir totalmente calor de la máquina. Toda la cantidad de calor transmitido por el calentador a la máquina se transforma, entonces, en trabajo. La temperatura de semejante refrigerador es precisamente la temperatura más baja. Ella es igual a cero por la escala termodinámica de temperaturas y por esta razón se llama cero absoluto de temperatura. Se ha inventado una escala por la cual la temperatura más baja tiende al infinito.

La existencia de la temperatura más baja es una ley de la naturaleza, una consecuencia del principio de equivalencia y del principio de Carnot, y no una particularidad de la escala termométrica.

Rendimiento del ciclo casi estático de Carnot. Compongamos ahora la segunda relación prometida al principio del parágrafo anterior. Dividamos la cantidad de trabajo realizado por el sistema en la fuente de

trabajo en el ciclo térmico de Carnot por la cantidad de calor entregado por el calentador al sistema en este ciclo.

La segunda relación se llama rendimiento del ciclo de Carnot.

La cantidad de trabajo realizado por el sistema en la fuente de trabajo es igual, de acuerdo con el principio de equivalencia, a la diferencia entre la cantidad de calor entregado por el calentador al sistema y la cantidad de calor recibido por el refrigerador del sistema. De cada miembro de la ecuación (*16*) se debe restar una unidad, dividir ambos miembros del resultado por ambos miembros de la ecuación (*16*) y obtendremos la expresión para el rendimiento, si el ciclo de Carnot es casi estático:

(*rendimiento del ciclo casi estático de Carnot*) = (*cantidad de trabajo realizado por el sistema en la fuente de trabajo en este ciclo*) : (*cantidad de calor entregado por el calentador al sistema en este ciclo*) = [(*temperatura termodinámica del calentador*) – (*temperatura termodinámica del refrigerador*)] : (*temperatura termodinámica del calentador*) . . . . (*17*)

Este rendimiento depende solamente de las temperaturas del calentador y del refrigerador y ¡de nada más!

El principio de equivalencia establece los valores límites del rendimiento. El límite superior es la unidad, el inferior, el cero. Para alcanzar el límite superior, toda la cantidad de calor entregado por el calentador al sistema debe transformarse totalmente en trabajo, sin "caída" de parte del calor en el refrigerador. De acuerdo con la ecuación (*17*) esto es posible en dos casos: cuando la temperatura del calentador es igual al infinito; cuando la temperatura del refrigerador es igual al cero absoluto. Ambos casos son imposibles de realizar. (Sobre la inaccesibilidad del cero absoluto de temperatura

véase en el cap. VIII). El límite superior del rendimiento es inaccesible.

Es imposible sobreestimar la importancia de la ecuación (*17*) para la termotecnia. Debido a esta ecuación en nuestros días las locomotoras se despiden de las vías férreas y están para demoler. El agua no se puede calentar en la caldera de la locomotora hasta una temperatura lo suficientemente alta y del combustible que se quema no se puede obtener mucho trabajo. Las locomotoras son poco ventajosas. En los motores de combustión interna la temperatura en los cilindros es mucho más alta y estos motores son más económicos.

Conociendo la ecuación (*17*), los especialistas en termotecnia construyen las calderas en las centrales eléctricas con la presión más alta posible del vapor de agua. Como muestra la misma ecuación (*17*) la alta presión, por sí misma, **no** se necesita en absoluto. Se necesita **únicamente** alta temperatura. Pero la elasticidad del vapor de agua aumenta rápidamente con la elevación de la temperatura.

Ahora, sobre el límite inferior del rendimiento. En el ciclo casi estático de Carnot este rendimiento es tanto más próximo al cero, cuanto menor es la diferencia entre las temperaturas termodinámicas del calentador y del refrigerador.

Una pequeña diferencia de temperaturas no sirve para los ciclos térmicos: la finalidad de estos ciclos es obtener trabajo. Pero una pequeña diferencia de temperaturas es ventajosa en el ciclo refrigerante: gastando una pequeña cantidad de trabajo se puede "elevar" una gran cantidad de calor del refrigerador al calentador.

Los ciclos casi estáticos de Carnot con pequeña diferencia de las temperaturas del calentador y del refrigerador son muy cómodos para analizar un gran número de problemas termodinámicos.

¿En qué consiste la comodidad? En la ecuación (*17*)

figuran **dos** temperaturas: la del calentador y la del refrigerador. Siendo pequeña la diferencia de temperaturas ya se puede no distinguir una temperatura de la otra. Escribamos para este caso la ecuación (*17*) en la forma:

(*rendimiento del ciclo casi estático de Carnot que transcurre entre dos temperaturas próximas*) = (*pequeña cantidad de trabajo en este ciclo realizado por el sistema en la fuente de trabajo*) : (*cantidad de calor entregado por el calentador al sistema en este ciclo*) = (*pequeña diferencia de las temperaturas termodinámicas del calentador y del refrigerador*) : (*temperatura termodinámica del calentador a del refrigerador indiferentemente*) . . (*18*)

Para los que conocen el cálculo diferencial, la ecuación (*18*) se podía haber escrito en forma absolutamente exacta. Pero el objeto del libro es enseñar a los lectores a razonar sobre los problemas termodinámicos, enseñar la lógica de resolución de estos problemas. Esta lógica es más difícil de asimilar que la técnica.

Ecuación de Clapeyron – Clausius. Sea la temperatura del calentador (refrigerador) igual a la temperatura ambiente o más alta. Entonces, en la ecuación (*18*), en calidad de pequeña diferencia de temperaturas se puede tomar 1 °C. (1 °C no se diferencia casi nada de 1 K por la escala termodinámica moderna). Como temperatura termodinámica se puede tomar la media de las temperaturas termodinámicas del calentador y del refrigerador.

La ecuación (*18*) permite, entonces, calcular esta temperatura media. En el capítulo I se examinó un ciclo en el que como cuerpo de trabajo servía una mezcla de líquido puro y de su vapor saturado. La primera y la tercera etapas del ciclo eran isotermas y se realizaban casi estáticamente. Pero, para que el ciclo se haga totalmente ciclo casi estático de Carnot, es nece-

sario realizar la segunda y la cuarta etapas adiabática y casí estáticamente. La presión para el trabajo total en el ciclo casi estático de Carnot coincide, no obstante, con la expresión ya obtenida, la ecuación (*7*). La parte de trabajo en las dos etapas adiabáticas es pequeña en comparación con el trabajo total de las dos etapas isotérmicas.

La primera parte es tanto menor, cuanto menor es la diferencia de las temperaturas del calentador y del refrigerador. El calor entregado por el calentador al sistema en el ciclo examinado es igual al calor latente de vaporización del líquido en su vapor saturado. Entonces, el rendimiento del ciclo es igual a:

(*rendimiento del ciclo casi estático de Carnot para la diferencia de las temperaturas del calentador y del refrigerador igual a 1° C*) = (*diferencia de las presiones del vapor saturado del líquido, correspondientes a la diferencia de las temperaturas del calentador y del refrigerador igual a 1°C*) × (*variación del volumen total del sistema durante la vaporización*) : (*calor latente de vaporización del líquido*) = (*diferencia de las temperaturas del calentador y del refrigerador igual a °C*) : (*temperatura termodinámica media del calentador y del refrigerador* . . . . (*19*)

La ecuación (*19*) se llama ecuación de Clapeyron – Clausius. E. Clapeyron (1799 – 1864) dedujo la ecuación (1843) a base de la teoría inicial (parcialmente errónea) de Carnot. Clausius eliminó la falta en la teoría de Carnot y repitió la deducción (1850). La ecuación de Clapeyron – Clausius es la ecuación más útil de la termodinámica. Al aplicar esta ecuación se debe comprender lo siguiente. Las temperaturas del calentador y del refrigerador son muy próximas una a la otra. Por esta razón, es (casi) indiferente para cuál temperatura, del calentador o del refrigerador, hallar la variación del volumen total del sistema durante la vaporización y

el calor latente de vaporización del líquido. La ecuación (*19*) es la escritura aproximada, pero lo suficientemente exacta, de la ecuación de Clapeyron – Clausius. Para disminuir el error se puede referir la variación del volumen total durante la evaporación y el calor latente de vaporización del líquido a la temperatura media del calentador y del refrigerador. La variación del volumen total del sistema y el calor latente de vaporización figuran en la ecuación (*19*) en forma de fracción. Por esta razón, no importa a qué cantidad de sustancia evaporada se refieren estas dos magnitudes, con tal de que se refieran a una misma cantidad.

Las guías de consulta contienen los datos sobre: la presión del vapor saturado del líquido a distintas temperaturas; los volúmenes del líquido y de su vapor saturado a distintas temperaturas (valiéndose de estos datos se calcula la variación del volumen total durante la evaporación); los calores latentes de vaporización a distintas temperaturas. Haciendo uso de todos estos datos se puede calcular por la ecuación (*19*) la temperatura termodinámica del sistema (en los cálculos precisos, la temperatura termodinámica media del calentador y del refrigerador). Siendo constante la temperatura media del calentador y del refrigerador determinada **por sus estados físicos, independientemente de la naturaleza del líquido, siempre** se obtendrá un mismo valor de la temperatura termodinámica (media). Los datos experimentales confirman convincentemente los postulados de Carnot – Thomson y de Clausius. Al realizar los cálculos hay que recordar que: ¡la cantidad de trabajo y la cantidad de calor se miden **en una misma unidad!**

Posibilidades de previsión. La presión del vapor saturado de un líquido puro depende de la temperatura. Esto fue revelado por primera vez más de cien años

antes de la deducción de la ecuación de Clapeyron – Clausius, en el ejemplo de la temperatura de ebullición del agua, o sea, en la temperatura del segundo punto fijo. La temperatura de ebullición depende considerablemente de la presión barométrica. En el caso del primer punto de temperatura no se lograba observar (para la precisión de las mediciones de aquellos tiempos) si varía o no la temperatura de fusión del hielo al oscilar la presión barométrica.

Pero, después del descubrimiento del principio de Carnot se hizo claro que la temperatura de fusión debe depender de la presión a la que se encuentra la mezcla de agua e hielo. De lo contrario será infringido el principio.

Metamos la mezcla de agua e hielo en un cilindro cerrado herméticamente por un émbolo móvil. El cilindro tiene contacto térmico con la fuente de calor; su temperatura es igual a 0° C. La mezcla de agua e hielo se encuentra en estado de equilibrio térmico interno no frenado (a 0° C) y en estado de equilibrio térmico externo. Echemos sobre la superficie del émbolo arena (fuente de trabajo) en tal cantidad que se cree una presión exterior mayor de 1 atm. La mezcla se encuentra en estado de equilibrio mecánico interno no frenado y en estado de equilibrio mecánico externo.

Supongamos que la temperatura de fusión del hielo (de congelación del agua) no depende de la presión bajo la cual se encuentra la mezcla. Sea que la mezcla transmite a la fuente de calor a 0° C cierta cantidad de calor. Una cantidad de agua proporcional a la cantidad de calor transmitido se convertirá en hielo. La densidad del hielo es menor que la densidad del agua. El volumen total del sistema aumenta y ésta realizará trabajo, elevará la arena. Quitemos ahora la arena de la superficie exterior del émbolo, dejándolo a la altura alcanzada. En el desplazamiento horizontal de la are-

na no se debe gastar trabajo. Después de retirar la arena, la presión sobre la superficie exterior del émbolo se hará igual a 1 atm. Para esta presión y la temperatura de 0° C el sistema recibirá de la fuente de calor la cantidad de calor que se necesita para la difusión del hielo formado al ascender el émbolo. El émbolo descenderá en este caso hasta su nivel inicial. El proceso puede ser repetido tantas veces como se quiera, echando arena sobre el émbolo para crear una presión más alta. ¿Es posible el motor isotérmico? A su creación aparente condujo la suposición de que la temperatura de fusión del hielo (de congelación del agua) no depende de la presión bajo la cual se encuentra la mezcla de agua e hielo. En el ciclo térmico, la mezcla recibe calor al fundirse el hielo y lo entrega al congelarse el agua. La temperatura de fusión del hielo deberá ser la temperatura del calentador y la temperatura de congelación del agua, la temperatura del refrigerador. El agua en el ciclo se congela a una presión más alta que a la que se funde el hielo.

Por consiguiente, la temperatura de congelación del agua (de fusión del hielo) **desciende** al aumentar la presión. ¡Formidable!

W. Thomson halló experimentalmente (1849) que la temperatura de fusión del hielo desciende al aumentar la presión. Este fenómeno fue predicho (1848) por su hermano J. Thomson **antes** de los experimentos.

La mezcla de agua e hielo puede ser utilizada como cuerpo de trabajo de la máquina. Para el rendimiento del ciclo casi estático de Carnot se obtendría, con una pequeña diferencia de las temperaturas del calentador y del refrigerador, la ecuación de Clapeyron – Clausius (*19*). A la diferencia de las presiones del vapor saturado, correspondiente a la diferencia de temperaturas igual a 1° C, le responderá la diferencia de presiones que proporciona la variación de la temperatura de

fusión del hielo en 1° C. (Para el agua esta diferencia de presiones es igual a 130 atm).

A la variación del volumen total del sistema durante la evaporación le corresponde la variación del volumen total del sistema durante la fusión; al calor latente de vaporización le corresponde el calor latente de fusión. ¿En qué precisamente se diferencian estos dos ciclos?

Cuando el líquido se evapora al suministrar al sistema calor latente de vaporización, el volumen total del sistema aumenta. La densidad del vapor saturado es menor que la densidad del líquido. Cuando se funde el hielo suministrando al sistema calor latente de fusión, el volumen total del sistema **disminuye.** La densidad del agua es **mayor** que la densidad del hielo. Debido a esta diferencia, con el aumento de la presión **asciende** la temperatura de la mezcla de agua y de su vapor saturado, pero **baja** la temperatura de la mezcla de agua e hielo.

El agua es una sustancia extraordinaria. La mayoría de los líquidos se congela con **disminución** del volumen. En ellos la temperatura de fusión (congelación) **se eleva con el aumento de la presión.**

El experimento confirmó también esta deducción.

La ecuación de Clapeyron – Clausius puede ser escrita no sólo para los dos casos examinados: evaporación y congelación del líquido. Esta ecuación es siempre válida cuando el cuerpo de trabajo de la máquina es una mezcla de una misma sustancia pura, pero en dos de sus estados distintos, en dos **fases** distintas de la sustancia. La ecuación de Clapeyron – Clausius permite calcular cómo varía la temperatura de la mezcla al variar la presión sobre la mezcla. La ecuación de Clapeyron Clausius es aplicable, por ejemplo, a la mezcla de yodo cristalino y de su vapor saturado; a la mezcla de

grafito y diamante, dos fases de un mismo elemento químico, del carbono.

Toda ecuación debe ser aplicada con entendimiento, de lo contrario son inevitables errores crasos. ¿Cuándo se puede emplear la ecuación de Clapeyron – Clausius? La mezcla de dos fases de una sustancia pura debe encontrarse en estado de equilibrio mecánico interno no frenado y en estado de equilibrio mecánico externo. La mezcla debe encontrarse en estado de equilibrio térmico interno no frenado y en estado de equilibrio térmico externo.

Pero esto no es todo. En la ecuación de Clapeyron – Clausius se ha observado una condición más. Ya es hora de hablar de ella.

Desarrollo y equilibrio de los sistemas termodinámicos

Los numerosos ejemplos ayudarán a los lectores a asimilar los nuevos conceptos.

Equilibrio químico. En los ciclos casi estáticos de Carnot, con mezcla de agua y de vapor saturado, con mezcla de agua e hielo, conviene ver no solamente el equilibrio mecánico y el equilibrio térmico. Comparemos dos ciclos casi estáticos de Carnot, en los que como cuerpos de trabajo sirven, digamos, el helio y una mezcla de agua y vapor saturado (de agua e hielo). En el ciclo con el helio se pueden hallar solamente los equilibrios mecánico y térmico. Pero en el ciclo con la mezcla de agua y vapor saturado (o de agua e hielo) en cada instante del ciclo se establecen no sólo el equilibrio mecánico y el equilibrio térmico, sino que se establece también la **distribución equiponderante del agua entre ambas fases,** la fase líquida y la de vapor, la fase líquida y la sólida. Esta distribución equiponderante de la sustancia entre ambas fases caracteriza el estado del sistema, lo mismo que la temperatura, la presión y el volumen total. Para realizar el ciclo casi estático de Carnot, el agua de una fase debe encontrarse en equilibrio químico interno con el agua de la otra fase.

Al deducir la ecuación de Clapeyron – Clausius se podía silenciar el equilibrio químico por el siguiente motivo. En la mezcla de las dos fases, elegida en calidad de cuerpo de trabajo del ciclo, el equilibrio químico se establecía inmediatamente después del establecimiento del equilibrio mecánico y del estableci-

miento del equilibrio térmico. La variación del equilibrio químico seguía a las variaciones del equilibrio mecánico y del equilibrio térmico, o sea, el caso de equilibrio químico interno **no frenado.** ¡Pero, no siempre esto es así! A temperatura ambiente y presión atmosférica, la mezcla de grafito y de diamante se puede conservar durante un tiempo ilimitadamente largo sin variaciones algunas. En la mezcla se ha establecido el equilibrio térmico, interno y externo, se ha establecido el equilibrio mecánico, interno y externo, pero **no existe** equilibrio químico. Los cálculos y experimentos termodinámicos muestran que a temperatura ambiente y presión atmosférica el diamante y el grafito **no** se encuentran en equilibrio químico uno con el otro. Las cantidades invariables de grafito y de diamante evidencian solamente que la reacción química está **parada.** A altas temperaturas la inhibición de la reacción se dibilita: el diamante (nuevamente a presión atmosférica) comienza a transformarse en grafito. Para que se establezca el equilibrio químico interno no frenado entre el grafito y el diamante, es necesario disponer de altas temperaturas (de hasta 2000°C) y, además, de altas presiones (de hasta 100 000 atm). A altas presiones y altas temperaturas el grafito fue transformado en diamante. Pero ¿cómo distinguir la inhibición de la reacción química de la imposibilidad de su realización? ¿Cómo hallar para cuáles condiciones se establece el equilibrio químico interno no frenado? De nuevo nos ayudarán los ejemplos.

Trabajo casi estático del proceso químico. La mezcla de agua e hielo se encuentra en estado de equilibrio térmico, interno y externo (la temperatura es de 0° C), y en estado de equilibrio mecánico, interno y externo (la presión es de 1 atm). El agua y el hielo, en estas condiciones, se encuentran también en estado

de equilibrio químico interno no frenado. Comencemos a sacar el émbolo del cilindro en el que se encuentra la mezcla. Conservemos el contacto térmico del cilindro con la fuente de calor (0° C). La fuente de trabajo crea sobre la superficie exterior del émbolo una presión de 1 atm. El agua comenzará a congelarse y continuará congelándose hasta que cesemos de sacar el émbolo. Si el émbolo se saca bastante lentamente, entonces todo el tiempo se conserva el equilibrio térmico, interno y externo, el equilibrio mecánico, interno y externo, y el equilibrio químico, interno. Durante el movimiento contrario del émbolo el hielo se derretirá. De nuevo se observarán las tres formas de equilibrio. Al congelarse el agua, el sistema realiza trabajo volumétrico en la fuente de trabajo; al fundirse el hielo, la fuente de trabajo realiza trabajo volumétrico en el sistema. Pero ambos procesos se pueden realizar siendo constante el volumen total del sistema, cuando la cantidad de trabajo volumétrico es igual a cero. Por esta razón, el trabajo volumétrico **no** caracteriza el proceso químico. ¿Cómo revelar el trabajo **químico**, o sea, el trabajo del propio proceso químico?

A fin de comprenderlo mejor, dejemos el estado de equilibrio químico. El agua existe en estado líquido, y por debajo de 0° C es agua sobreenfriada. En ausencia de hielo, el estado líquido se mantiene durante largo tiempo (proceso químico **frenado**), pero al introducir una pequeña cantidad (un **embrión**) de hielo, el agua sobreenfriada comienza a congelarse (**eliminando la inhibición**) y se convierte toda ella en hielo. El agua sobreenfriada puede convertirse en hielo también sin el contacto directo de ambas fases. Coloquemos el agua sobreenfriada en un extremo de un tubo encorvado (fig. 16), y el hielo, en el otro extremo. Las temperaturas del agua sobreenfriada y del hielo

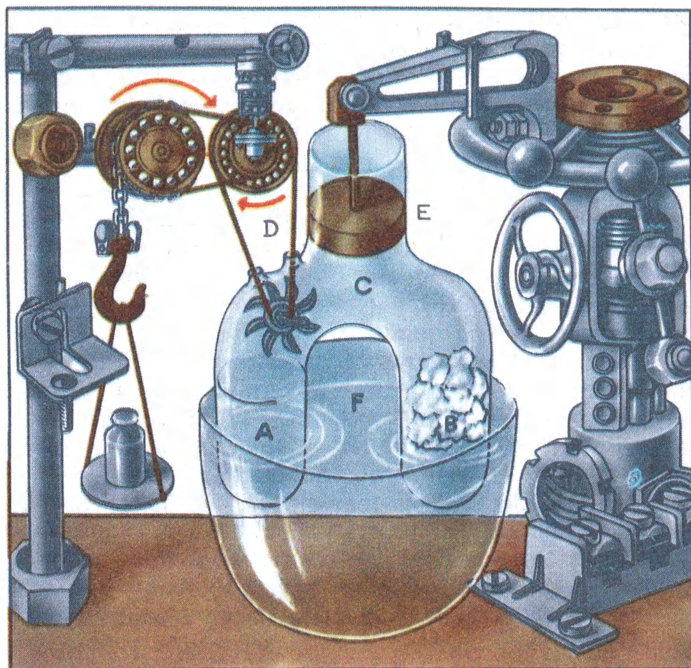


Fig. 16. **Ejecución de trabajo químico al congelarse el agua sobreenfriada.** *A*—agua sobreenfriada, *B*—hielo, *C*—helio, *D*—turbina, *E*—émbolo, *F*—fuente de calor.

son las mismas e iguales a la temperatura de la fuente de calor. En el tubo se encuentra, además, un gas cualquiera, por ejemplo, helio. El émbolo movible está enlazado con la fuente de trabajo. Desplazando el émbolo se puede crear cualquier presión constante en el sistema. Fijando el émbolo se excluye la realización (gasto) de trabajo volumétrico y se revela el trabajo químico. Observemos el experimento: la canti-

dad de agua sobreenfriada disminuye, mientras que la cantidad de hielo aumenta. El agua se evaporiza, y el vapor se condensa en hielo. Pero esto puede suceder solamente en el caso cuando (siendo iguales las temperaturas) la presión del vapor de agua saturado sobre el agua sobreenfriada es mayor que la presión del vapor de agua saturado sobre el hielo. Las mediciones confirman esta deducción. La diferencia de las presiones del vapor saturado sobre el agua sobreenfriada y sobre el hielo puede ser utilizada para hacer girar una turbina (fig. 16) y elevar una carga, con el fin de realizar trabajo **químico.**

La transición espontánea muestra que el agua sobreenfriada no se encuentra en equilibrio químico con el hielo. La transición espontánea se puede usar para realizar trabajo químico. La mayor cantidad de trabajo se obtiene en el proceso **químico** casi estático.

¿Qué sucederá si la temperatura de la fuente de trabajo (fig. 16) se hace igual a 0° C y la presión, a 1 atm? En este caso, el agua y el hielo se encuentran en equilibrio químico, teniendo éstos contacto directo. Pero el agua y el hielo deben encontrarse en equilibrio cuando se encuentran separados y ubicados en distintos extremos del tubo. En el caso de equilibrio químico entre el agua y el hielo, la presión del vapor de agua saturado sobre el agua **es igual** a la presión del vapor de agua saturado sobre el hielo. Las mediciones confirman esta deducción. En el caso de equilibrio es imposible obtener trabajo químico como resultado de la transición del agua a hielo o del hielo a agua: la cantidad de trabajo **químico** es igual a cero.

Para las condiciones de realización del experimento en el tubo (fig. 16) no existía equilibrio entre el agua sobreenfriada y el hielo. Pero el vapor de agua saturado (con su presión) se encontraba en equilibrio con el agua sobreenfriada, y el vapor saturado

(con su presión, ya otra, más pequeña) se hallaba en equilibrio con el hielo. De la transición del líquido sobreenfriado a su vapor saturado (o sea, equiponderante) no se puede obtener trabajo químico. De la misma manera, al transformarse el hielo en su vapor saturado, la cantidad de trabajo químico es igual a cero. **En todos los procesos químicos, que se realizan en condiciones de equilibrio químico, la cantidad de trabajo químico es igual a cero.**

Examinemos, ahora, cómo transformar casi estáticamente el agua sobreenfriada en hielo. Evaporemos, a temperatura constante y presión constante (ésta es igual a la presión del vapor saturado), cierta cantidad de agua sobreenfriada, transformándola en vapor saturado. La cantidad de trabajo químico es igual a cero. La cantidad de trabajo volumétrico **no** se debe considerar. El trabajo volumétrico **no** entra en el trabajo químico. A continuación dilatemos casi estáticamente e isotérmicamente el vapor de agua desde la presión del vapor saturado sobre el agua sobreenfriada hasta la presión del vapor saturado sobre el hielo y el vapor de agua realizará la máxima cantidad de trabajo en la fuente de trabajo. **Este** trabajo es precisamente el trabajo químico casi estático e isotérmico. Luego, queda por condensar, a presión constante y temperatura constante, el vapor de agua, transformándolo en hielo. La cantidad de trabajo químico es igual a cero. La cantidad de trabajo volumétrico, realizado por la fuente de trabajo en el sistema, de nuevo **no se puede** referir a la cantidad de trabajo químico.

El trabajo **químico** de un proceso isotérmico realizado en condiciones de **equilibrio químico** es igual a cero. Es justa también la tesis inversa: si el trabajo casi estático e isotérmico de un proceso químico es igual a cero, entonces el sistema se encuentra en estado de equilibrio químico. En el sistema que no se

encuentra en estado de equilibrio químico, después de quitar las inhibiciones, el proceso químico espontáneo transcurre en el sentido, en el que, realizando el proceso casi estática e isotérmicamente, se puede obtener trabajo químico. En el sentido inverso el proceso no transcurre espontáneamente. La transición espontánea del hielo a agua sobreenfriada significaría el aumento espontáneo de la presión del vapor de agua, desde la presión del vapor saturado sobre el hielo hasta la presión del vapor saturado sobre el agua sobreenfriada. En el capítulo I ya se señaló la imposibilidad de la compresión espontánea. El proceso se puede llevar a cabo en el sentido inverso, pero para ello se debe **gastar** trabajo en la compresión del vapor de agua.

De nuevo posibilidades de previsión. Las tesis enunciadas son justas no sólo en el caso de transformación directa del agua en hielo (del hielo en agua). Ellas son también justas cuando el proceso químico transcurre en rodeo, a través de otros estados del agua. Si existe equilibrio químico entre el agua y el hielo, entonces existe equilibrio químico entre el vapor de agua saturado sobre el agua y el vapor de agua saturado sobre el hielo. En el caso de equilibrio químico entre el agua y el hielo, el vapor de agua saturado sobre el agua y sobre el hielo es un mismo vapor de agua. Si el agua sobreenfriada se transforma espontáneamente en hielo, entonces, también el vapor de agua saturado sobre el agua sobreenfriada se transforma espontáneamente en vapor de agua saturado sobre el hielo. La presión del primer vapor saturado es **mayor** que la presión del segundo vapor saturado.

Propongamos ahora el siguiente problema. Un líquido disuelve el agua, pero el mismo (para simplificar los razonamientos) es insoluble en el agua y en el hielo. En el líquido se disuelven por separado el agua y

el hielo en las condiciones de temperatura y presión, para las cuales el agua y el hielo se encuentran en equilibrio químico. ¿Qué se disolverá más en el líquido, agua o hielo? El agua (hielo) se disuelve espontáneamente en el líquido hasta que se forma una solución **saturada** de agua en el líquido. En la solución saturada de agua en el líquido el agua disuelta se encuentra en equilibrio químico con el agua. En la solución saturada de hielo en el líquido, el agua disuelta se encuentra en equilibrio químico con el hielo.

Resolvamos el problema por dos procedimientos. El agua en la solución saturada en el líquido, encontrándose en equilibrio químico con el agua, se encuentra al mismo tiempo en equilibrio químico con el vapor saturado sobre el agua. El agua en la solución saturada en el líquido, encontrándose en equilibrio químico con el hielo, se encuentra, por lo tanto, en equilibrio químico con el vapor saturado sobre el hielo. Pero en ambos casos es un mismo vapor de agua. En ambos casos la solubilidad del vapor de agua saturado en el líquido será la misma. Para la condición de equilibrio químico entre el agua y el hielo la solubilidad de éstos en el líquido es **la misma.**

Antes de resolver el problema por el segundo procedimiento les recordaremos que es la difusión. Si la concentración de la sustancia disuelta es distinta en las diferentes partes de la solución, la sustancia disuelta difunde del lugar en el que su concentración es mayor al lugar en el que su concentración es menor. La difusión es un proceso espontáneo. La difusión cesa, o sea, se establece el equilibrio químico, cuando la concentración de la sustancia disuelta es igual en todas las partes de la solución. La solución se encuentra, es claro, en estado de equilibrio mecánico interno no frenado y en estado de equilibrio térmico interno no frenado. Lo mismo que de cualquier proceso espontáneo, del

desplazamiento de la sustancia disuelta de una parte de la solución a otra, si el **desplazamiento se realiza casi estática e isotérmicamente, se puede obtener trabajo químico.**

Supongamos que para la condición de equilibrio químico entre el agua y el hielo la solubilidad del agua en el líquido se diferencia de la solubilidad del hielo en el mismo. En este caso, en la solución surgirá la difusión. Pero se excluye el proceso espontáneo durante la transición directa del agua a hielo (del hielo a agua). Por esta razón, también se excluye el proceso espontáneo en las vías de rodeo. Pero las soluciones saturadas de agua y de hielo en el líquido se encontrarán en equilibrio químico únicamente cuando sean iguales las concentraciones de agua en ambas soluciones saturadas.

Resolvamos ahora otro problema: ¿qué se disolverá más en el líquido, agua sobreenfriada o hielo? El

Fig. 17. El agua que cae de las montañas las desmenuza, las convierte en cantos rodados, en guija, en arena. W. Thomson (Kelvin) describió un proceso termodinámico fantástico. Las burbujas de espuma, que explotan al pie de la cascada, se unen y entran en el agua. El calor que se ha desprendido al caer el agua, a causa del rozamiento de los pedazos de roca unos con otros, se gasta ahora en la elevación del agua. De la arena se forma nuevamente guija, de esta última, cantos rodados, y de los cantos rodados, montañas. Todo esto es, claro está, una alucinación termodinámica. El segundo principio presagia la muerte a causa del encarcelamiento. La única manera de evitar la muerte del sistema es eliminar el encarcelamiento. 30 millones de años atrás el Mar Rojo no existía, la península de Arabia estaba unida con Africa. Pero en este lugar se formó una grieta. El Sur del continente asiático comenzó a desplazarse hacia el nordeste, y como resultado de la compresión aparecieron los montes Himalaya. En la figura un terremoto restableció las montañas.






agua sobreenfriada y el hielo tienen iguales temperaturas y se encuentran bajo iguales presiones, y las soluciones lo mismo. Respuesta: el agua sobreenfriada se transforma espontáneamente en hielo. Por esta razón, la solución saturada de agua sobreenfriada en el líquido debe transformarse espontáneamente en solución saturada de hielo en el líquido. Sin embargo, para la difusión la concentración de agua en la solución, encontrándose ésta en equilibrio con el agua sobreenfriada, debe ser mayor que la concentración de agua en la solución, encontrándose ésta en equilibrio con el hielo. La solubilidad del agua sobreenfriada en el líquido **es mayor** que la solubilidad del hielo en el líquido. La presión del vapor saturado sobre el agua sobreenfriada es **mayor** que la presión del vapor saturado sobre el hielo. De aquí se saca la siguiente deducción: cuanto mayor es la presión del vapor de agua, tanto mayor es la solubilidad del agua en el líquido.

El agua y el hielo sólo son ejemplos. La deducción general es la siguiente. Supongamos que entre dos fases de una misma sustancia no existe equilibrio químico. Entonces, la fase que desaparece espontáneamente siempre se disuelve más en cualquier líquido, que la fase que queda. Este corolario del segundo principio se usa con éxito al sintetizar del grafito el diamante. Incluso después de crear las condiciones de temperatura y presión a las cuales el grafito puede transformarse espontáneamente en diamante, el proceso no transcurre a causa de las inhibiciones. En general, la transición inmediata de una fase sólida a otra se dificulta por las inhibiciones. Pero, la fase sólida se forma mucho más fácilmente de la solución sobresaturada de sustancia en el líquido. Solución sobresaturada de sustancia en el líquido, o sea, la sustancia disuelta puede precipitarse espontáneamente de la solución formando una nueva fase. La sustancia se pricipita de la solución has-

ta que la solución se hace saturada, hasta que la sustancia disuelta alcanza el equilibrio químico con esta misma sustancia en la nueva fase. La solución saturada de agua sobreenfriada en el líquido es la solución sobresaturada de agua con respecto al hielo. El grafito se transforma en diamante en presencia de metal líquido, para las condiciones del experimento. El carbono es soluble en él. El grafito, como fase que puede desaparecer espontáneamente, se disuelve en el metal **más** que el diamante, que es la fase que se queda. La solución de carbono en el metal está saturada con respecto al grafito y sobresaturada con respecto al diamante. El diamante se forma del grafito no directamente, de una fase sólida a otra, sino que por camino de rodeo: una fase sólida→solución→otra fase sólida. ¡Muy interesante e importante!

Sobre el contacto termodinámico. El proceso que transcurre espontáneamente finaliza al establecerse el equilibrio. La marcha inversa **espontánea** del proceso es imposible. El sistema puede ser desequilibrado gastando trabajo. El gasto de trabajo será mínimo si el sistema se lleva al estado inicial casi estáticamente. El agua sobreenfriada, digamos a $-2°$ C y a 1 atm, se ha transformado en hielo espontáneamente, a la misma temperatura y bajo la misma presión. En el proceso participó la fuente de calor también a la temperatura de $-2°$ C. La transformación espontánea del hielo en agua sobreenfriada se excluye. Para esta transformación es necesario gastar trabajo, casi estáticamente, a fin de disminuir los gastos. Sublimemos el hielo a $-2°$ C en su vapor saturado. El proceso es casi estático: él transcurre en condiciones de equilibrio mecánico, térmico y químico. Comprimemos a $-2°$ C y casi estáticamente, el vapor de agua desde su presión del vapor saturado sobre el hielo

hasta su presión del vapor saturado sobre el agua sobreenfriada. Condensamos a $-2°$ C y presión constante, el vapor de agua saturado en agua sobreenfriada. El proceso es casi estático. El hielo ha sido transformado casi estática e isotérmicamente en agua sobreenfriada con **gasto** obligatorio de trabajo.

La afirmación de que la transformación **espontánea** del hielo en agua sobreenfriada es imposible, se debe entender en un amplio sentido como todas las leyes termodinámicas enunciadas en forma negativa. El hielo, por sí mismo, no se transformará en agua sobreenfriada. Pero el hielo tampoco se transformará en ella al participar otros sistemas, si en resumen resulta que no se ha gastado trabajo. Esta amplia afirmación permite precisamente sacar importantes deducciones. He aquí una de ellas. Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de la reacción química, pero ellos mismos no varían. Sin embargo, si el catalizador **no** ha variado después de transcurrir el proceso, él no puede ser la fuente de trabajo. Por esta misma causa se dice que la participación del catalizador en el proceso termodinámico se reduce solamente al **contacto.** En una mezcla de gases ha tenido lugar una reacción química, sin catalizador, y se ha establecido el equilibrio químico. ¿Se puede desplazar el equilibrio químico, introduciendo en la mezcla un catalizador? ¡**No se puede! Un proceso que se ha desarrollado espontáneamente no se puede invertir mediante solamente contacto.** Es necesario **gastar** trabajo. ¡Esto es una afirmación **general**!

La imposibilidad de invertir el proceso espontáneo por contacto termodinámico es consecuencia directa de la prohibición de crear un motor isotérmico. Si el catalizador desplazara el equilibrio químico, entonces, introduciendo un catalizador en un sistema equiponderante y quitándolo del sistema, realizaríamos un ciclo en el que el proceso químico transcurriría espontáneamente.

De todo proceso espontáneo se puede obtener trabajo. Se hubiera creado el motor isotérmico.

Cuando se descubre que las medidas tomadas a fin de desplazar el equilibrio se reducen al contacto termodinámico, se reconoce la impotencia de estas medidas. Ya en el año 1819, es decir, antes del descubrimiento del segundo principio, Gay-Lussac demostró experimentalmente que la solubilidad de la sal en el agua no depende de la cantidad de sal en la fase sólida. Un especialista en termodinámica diría: la cantidad de sal en la fase sólida aumenta (disminuye) sin obtención (gasto) de trabajo. Más exactamente: el trabajo de las fuerzas de atracción es tan pequeño que la variación de la cantidad de sal en la fase sólida se puede considerar como contacto termodinámico.

Otro ejemplo más. La fuente de calor y el sistema se encuentran en equilibrio térmico, teniendo contacto directo. La fuente de calor y el sistema permanecerán en equilibrio térmico, si los separa vacío. ¿Se puede perturbar el equilibrio químico con auxilio de lentes ópticas y espejos? **¡No se puede!** El efecto de las lentes y los espejos se reduce al contacto termodinámico. La temperatura de la superficie del Sol es del orden de 6000° C. El Sol puede crear esta misma temperatura en la superficie de la Tierra. Una temperatura mayor de 6000° C no se puede obtener con ayuda de ninguna clase de lentes y espejos.

Entropía. Para transformar el hielo en agua sobreenfriada es necesario gastar trabajo. Pero, supongamos que disponemos de dos fuentes de calor con distintas temperaturas. Utilicemos estas fuentes, realicemos un ciclo de Carnot casi estático, obtengamos trabajo y elevemos la carga hasta el nivel anterior. Las variaciones en la fuente de trabajo han desaparecido, pero, en cambio, han aparecido variaciones en las dos fuentes

de calor: el calentador ha entregado cierta cantidad de calor, mientras que el refrigerador ha recibido una cantidad menor de calor. Supongamos que a nuestra disposición se encuentra un sistema más, digamos, gas comprimido y una fuente de calor de la misma temperatura que el gas. Dilatemos el gas casi estáticamente e isotérmicamente. La fuente de calor entregará cierta cantidad de calor al gas. Durante su dilatación el gas realizará trabajo en la fuente de trabajo y elevará la carga hasta el nivel anterior. De nuevo desaparecieron las variaciones en la fuente de trabajo, pero aparecieron variaciones en una fuente de calor (ésta ha entregado calor) y en el sistema, o sea, en el gas. Ha aumentado el volumen del gas, a temperatura constante. Se puede proceder también así. Dilatemos el gas casi estáticamente y adiabáticamente. La cantidad de trabajo obtenida, gastémosla en la elevación de la carga. Nuevamente han desaparecido las variaciones en la fuente de trabajo, pero han aparecido variaciones en un sistema, en el gas. Ha aumentado el volumen del gas y ha disminuido su temperatura.

Cada una de las variaciones descritas es suficiente para transformar casi estáticamente el hielo en agua sobreenfriada. Estas variaciones son **equivalentes** una a otra. Las variaciones necesarias para transformar el hielo en agua sobreenfriada se llaman **compensaciones.** Para realizar en dirección contraria un proceso que ha transcurrido espontáneamente es **necesario** pagar una compensación. Como esta compensación se puede pagar en distinta forma, surgen las preguntas: ¿cómo comparar estas compensaciones entre sí, cómo medirlas valiéndose de una medida común? ¿Puede ser la cantidad de trabajo casi estático una medida común? Sí, si nos limitamos solamente a la consideración de los procesos **isotérmicos.** Según el postulado de Carnot-Thomson la cantidad total de trabajo de un ciclo casi estático isotérmi-

co es igual a cero. En el proceso isotérmico casi estático abierto, la cantidad de trabajo no depende del camino de transición, sino que se determina solamente por los estados inicial y final del sistema. Para la transformación **isotérmica** del hielo en agua sobreenfriada la cantidad de trabajo casi estático es una medida común y cómoda de las compensaciones. Pero el hielo con una temperatura puede ser transformado en agua sobreenfriada con otra temperatura. La cantidad de trabajo casi estático depende ya del camino de transición del estado inicial al final. Para los procesos no isotérmicos la cantidad de trabajo casi estático no sirve como medida de las compensaciones. ¿Existe en general tal medida? El examen de los procesos isotérmicos casi estáticos nos dicta una respuesta afirmativa.

En el proceso isotérmico casi estático abierto, la cantidad de calor no depende del camino de transición. La cantidad de calor tampoco en este caso se hace propiedad del sistema, sino que solamente coincide con la variación de cualquier propiedad del sistema. Esta propiedad no puede ser la energía. La cantidad de calor coincide con la variación de la energía en el caso en que la cantidad de trabajo es igual a cero, ecuación (*12*). Pero, es imposible realizar casi estáticamente el proceso isotérmico cuando la cantidad de trabajo es igual a cero.

¿Cómo fue fundamentado el hecho de que los sistemas termodinámicos poseen una propiedad llamada energía? Se partía del principio de equivalencia, ecuación (*9*). De ésta se pasó a la ecuación (*10*). El paso de la ecuación (*10*) a la ecuación (*11*) es una transformación puramente matemática. Pero, ella ha revelado que la magnitud en el primer miembro de la ecuación (*11*), una vez finalizado el ciclo, es igual a cero. ¿Es posible hallar entre las ecuaciones deducidas a base del segundo principio, una ecuación tal, que el primer miembro

de la ecuación, después de las respectivas transformaciones matemáticas, sea igual a cero para el ciclo casi estático? Es necesario que en esta ecuación figuren las **cantidades de calor del ciclo casi estático.** Atrae la atención la ecuación (*16*). En ella hay que introducir anticipadamente dos cambios. Después de introducir la escala termodinámica de temperaturas, los valores numéricos de las temperaturas del calentador y del refrigerador son las temperaturas termodinámicas del calentador y del refrigerador. En lo sucesivo así escribiremos la ecuación (*16*). El segundo cambio. Al deducir la ecuación (*16*) se tuvo en cuenta únicamente los valores absolutos de ambas cantidades de calor. Pero, en el ciclo casi estático de Carnot, térmico o refrigerante, siempre una fuente de calor recibe calor y la segunda lo entrega. Esta diferencia debe ser señalada y la cantidad de calor se debe considerar como una magnitud algebraica. Los signos de las dos cantidades de calor serán contrarios. En la ecuación (*16*) figurará el signo "menos":

(*cantidad de calor que el calentador ha intercambiado con el sistema en el ciclo casi estático de Carnot*) : (*cantidad de calor que el refrigerador ha intercambiado con el sistema en este mismo ciclo*) = – [(*temperatura termodinámica del calentador*) : (*temperatura termodinámica del refrigerador*)] . . . . (*20*)

Transformemos la ecuación (*20*): dividimos cada cantidad de calor por la correspondiente temperatura termodinámica y reunimos ambos cocientes en el primer miembro de la ecuación:

[(*cantidad de calor que el calentador ha intercambiado con el sistema en el ciclo casi estático de Carnot*) : (*temperatura termodinámica del calentador*)] + [(*cantidad de calor que el refrigerador ha intercambiado con el sistema en este mismo ciclo*) : (*temperatura termodinámica del refrigerador*)] = 0 . . . . (*21*)

La relación de la cantidad de calor a la temperatura termodinámica se llama **calor reducido.** De acuerdo con la ecuación de Clausius (*21*), **en el ciclo casi estático de Carnot la suma de los calores reducidos es igual a cero.** Hemos hallado para un caso particular, es decir, para el ciclo casi estático de Carnot, lo que buscábamos, o sea, la magnitud, cuya variación es igual a cero. Pero, antes de seguir examinando la ecuación (*21*), quedemos de acuerdo sobre la regla de los signos para la cantidad de calor. Si durante la transferencia de calor el participante ha recibido calor, **para éste** la cantidad de calor es una magnitud positiva; si el participante ha entregado calor, entonces **para éste** la cantidad de calor es una magnitud negativa.

Volvamos a la ecuación (*21*). Realicemos el ciclo térmico **casi estático** de Carnot. Para la primera etapa, la isotérmica (a la temperatura del calentador), hay que escribir el primer término de la parte izquierda de la ecuación (*21*). La siguiente etapa, la adiabática, **no** añadirá **nada más** a la parte izquierda de la ecuación: la cantidad de calor en esta etapa **es igual a cero.** Al principio de la segunda etapa, la isotérmica, interrumpamos el ciclo y realicémoslo de nuevo, pero ahora en la dirección de ciclo refrigerante. La etapa adiabática **no** aportará **nada** en la ecuación (*21*). Para la siguiente etapa, la isotérmica (a la temperatura del refrigerador), hay que escribir el segundo miembro de la ecuación, pero **con el signo contrario.** Ambos miembros de la ecuación se referían al ciclo casi estático de Carnot realizado en **una** dirección. Pero, si una mitad del ciclo se realiza en la dirección de ciclo térmico, y la otra mitad en la dirección de ciclo refrigerante, entonces a uno de los miembros se le debe cambiar el signo por el contrario. En el ciclo térmico el refrigerador recibe calor (el signo de la cantidad de calor **para el refrigerador** es positivo), en el ciclo refrige-

rante el refrigerador entrega calor (el signo de la cantidad de calor **para el refrigerador** es negativo). Al principio de la etapa siguiente, la adiabática, finalizaremos el ciclo refrigerante.

El sistema ha pasado del estado inicial al final por dos caminos diferentes, pero, ¡**casi estáticamente**! En ambos estos caminos la cantidad de calor reducido era la misma. La cantidad de calor reducido en el ciclo casi estático de Carnot no depende del camino de transición del estado inicial al final. **La cantidad de calor reducido en el ciclo casi estático de Carnot es igual a la variación de la propiedad del sistema.** ¿Es necesario, una vez sacada esta conclusión, mencionar en adelante el ciclo de Carnot? ¡No! La variación de la propiedad del sistema se determina solamente por los estados inicial y final del sistema y no depende del camino de transición. No tiene importancia si el camino casi estático en el que fue medida la cantidad de calor reducido formará parte del ciclo casi estático de Carnot. Se deriva una conclusión extremadamente importante: la cantidad de calor reducido **en cualquier, pero casi estático**, camino que lleva de un mismo estado inicial a un mismo estado final, se determina solamente por los estados inicial y final del sistema y no depende del camino de transición del estado inicial al final. La cantidad de calor reducido en cualquier camino casi estático que une dos estados del sistema es igual a la variación de la propiedad del sistema al pasar éste del estado inicial al final. Clausius llamó a esta propiedad **entropía** (1854) :

(*variación de la entropía del sistema al pasar éste de su estado inicial al final*) = (*cantidad de calor reducido en cualquier camino casi estático desde el estado inicial hasta el final*) . . . . (*22*)

Eliminemos la equivocación habitual relacionada con la ecuación de Clausius (*22*). La entropía es una

propiedad del sistema. La variación de la entropía, como de toda propiedad, se determina únicamente por los estados inicial y final del sistema, y no depende del camino de transición del sistema del estado inicial al final. **Pero un especialista en termodinámica puede hallar la variación de la entropía sólo en los caminos casi estáticos, ¡en cualquiera de los caminos casi estáticos!** Un especialista en tormodinámica calcula la **variación** de la entropía. El calor es una magnitud que se refiere al proceso, y no al estado.

Durante el camino casi estático, la temperatura, que es una misma para la fuente de calor y para el sistema, puede variar. En este caso, el camino debe ser dividido en un gran número de secciones muy pequeñas. En la extensión de cada sección pequeña, la temperatura permanece (aproximadamente) constante. Se mide una pequeña cantidad de calor, intercambiada entre la fuente de calor y el sistema a lo largo de la sección, se divide la pequeña cantidad de calor por la temperatura termodinámica (constante) de la sección y se obtiene la cantidad de calor reducido. El signo de esta cantidad depende de aquel participante del intercambio, para el cual se calcula la cantidad de calor reducido: de la fuente de calor o del sistema. La pequeña cantidad de calor reducido a lo largo de la pequeña sección mide la pequeña variación de la entropía pasando el sistema de su estado inicial al final.

Variación de la entropía total en los procesos casi estáticos. Volvamos a la ecuación (*21*), conociendo ya la entropía y la ecuación (*22*). El sistema ha realizado el ciclo casi estático de Carnot. La variación de la entropía del sistema, así como la variación de cualquier propiedad del sistema, es igual a cero. La variación de la entropía del sistema después de finalizar

el ciclo, es igual a cero independientemente de si el ciclo era casi estático o no estático. Después de finalizar el ciclo en la fuente de trabajo han habido variaciones. La carga se ha elevado en el ciclo térmico de Carnot y ha descendido en el ciclo refrigerante. Pero las variaciones en la fuente de trabajo no van acompañadas ni de absorción y de desprendimiento de calor. La variación de la entropía, para todas las variaciones en la fuente de trabajo, es igual a cero. La fuente de trabajo es un sistema puramente mecánico: a él no se pueden aplicar los conceptos de temperatura, calor y entropía. La fuente de calor es un sistema que se estudia por los métodos de la termodinámica, y no de la mecánica. En el ciclo térmico casi estático de Carnot el calentador entrega calor, mientras que el refrigerador lo recibe. Para el calentador, la cantidad de calor reducido es una magnitud negativa. La entropía del calentador disminuye. Para el refrigerador, la cantidad de calor reducido es una magnitud positiva. La entropía del refrigerador aumenta. Según la ecuación (*21*), en el ciclo térmico casi estático de Carnot la entropía del calentador disminuye tanto, cuanto aumenta la entropía del refrigerador. La variación total de la entropía del calentador y el refrigerador en el ciclo casi estático de Carnot es igual a cero. Por esta razón, la variación de la entropía **total** de todos los participantes (que son cuatro) del ciclo térmico casi estático de Carnot es **igual a cero.** También en el ciclo refrigerante casi estático de Carnot la variación de la entropía **total** es igual a cero. Los razonamientos son los mismos que antes.

Examinemos ahora un proceso abierto **casi estático**, cuando el sistema ha pasado del estado inicial al final. En cada tramo pequeño del camino las temperaturas de la fuente de calor y del sistema son iguales; la cantidad de calor, que ha recibido (entregado) el

sistema es igual a la cantidad de calor que ha entregado (recibido) la fuente de calor. En cada pequeño tramo del camino la cantidad de calor reducido para el sistema es igual, por su valor absoluto, y de signo contrario, a la cantidad de calor reducido para la fuente de calor. En cada tramo pequeño del camino casi estático la variación de la entropía del sistema es igual, pero **con signo contrario**, a la variación de la entropía de la fuente de calor, y la variación **total** de la entropía del sistema y de la fuente de calor es igual a cero. Entonces, para todo el camino casi estático la variación **total** de la entropía del sistema y de la fuente de calor es igual a cero. La variación de la entropía de la fuente de trabajo es siempre igual a cero. Por eso, en cualquier camino casi estático la variación de la entropía total es siempre igual a cero.

¡**Una conclusión muy importante**! Conociendo los estados inicial y final del sistema, conociendo las variaciones en cada una de las fuentes de calor, se puede determinar con seguridad si ha realizado el sistema un proceso casi estático. Para ello es necesario hacer pasar al sistema, por **cualquier** camino **casi estático**, de la posición inicial a la final y calcular, valiéndose de la ecuación (*22*), la variación de la entropía del sistema. A continuación, se debe calcular la variación de la entropía de cada una de las fuentes de calor que participan en el proceso. Para este fin, la cantidad de calor que ha recibido (entregado) cada fuente de calor se debe dividir por la temperatura termodinámica **constante** de la fuente de calor. La cantidad de calor reducido para cada fuente de calor es igual precisamente a la variación de su entropía. Luego, se suman, teniendo en cuenta los signos, las variaciones de la entropía y se halla la variación de la entropía total. Si la variación es igual a cero, entonces el proceso era casi estático. La termodinámica ha resultado ser un

buen investigador incluso en mayor medida que al examinar el ejemplo en el capítulo I.

¿Pero, si la variación de la entropía total de todos los participantes del proceso resulta no igual a cero, entonces, qué proceso es éste? ¿Qué signo puede tener la variación **total** de la entropía? ¿Ambos signos, o solamente uno?

Variación de la entropía total en los procesos no estáticos. La fuente de calor, que es uno de los dos participantes del intercambio, mide la cantidad de calor. Para esta finalidad, como fuente de calor se elige un sistema tal, en el que la cantidad de calor recibido (entregado) depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y no del camino de transición de un estado a otro. Con tal elección, no tiene importancia si la fuente de calor ha pasado del estado inicial al final por vía casi estática o no estática. Para hallar la variación de la entropía de la fuente de calor es suficiente dividir la cantidad de calor, recibido (entregado) por la fuente de calor, por su temperatura termodinámica (constante). A la termodinámica, los procesos no estáticos le interesan sólo en relación con el sistema.

Examinemos ahora el ciclo térmico no estático de Carnot. En el ciclo térmico casi estático de Carnot el valor positivo del calor reducido (refrigerador) se anulaba, de acuerdo con la ecuación (*21*), por el valor negativo del calor reducido (calentador). Pero en el ciclo térmico no estático de Carnot, la cantidad de trabajo, realizado por el sistema en la fuente de trabajo, es menor que la cantidad de trabajo realizado por el sistema en la fuente de trabajo en el ciclo térmico casi estático de Carnot. Para una misma cantidad de calor entregado por el calentador al sistema en ambos ciclos, el refrigerador recibirá en el ciclo no estático mayor cantidad de calor que en el ciclo casi estático. En la

ecuación (*21*) el valor positivo del calor reducido predomina sobre el valor negativo. Para el ciclo térmico no estático de Carnot, la parte izquierda de la ecuación (*21*) se hará mayor de cero. La variación total de la entropía del calentador y el refrigerador en el ciclo térmico no estático de Carnot es mayor de cero. La variación de la entropía del sistema en el ciclo es siempre igual a cero. La variación de la entropía de la fuente de trabajo es siempre igual a cero. Entonces, en el ciclo térmico no estático de Carnot, la variación de la entropía total es mayor de cero. **La entropía total de todos los participantes del ciclo térmico no estático aumenta.**

Esta conclusión es justa también para la entropía total del ciclo refrigerante no estático. Para **una misma** cantidad de calor, entregado por el refrigerador al sistema, la cantidad de trabajo realizado por la fuente de trabajo en el sistema en el ciclo refrigerante no estático de Carnot es **mayor** que en el ciclo casi estático. En la ecuación (*21*) el valor positivo del calor reducido (calentador) de nuevo superará el valor negativo del calor reducido (refrigerador). Así pues, independientemente de la dirección del ciclo no estático de Carnot, la **entropía total de todos los participantes del ciclo aumenta.**

Analicemos ahora como varía la entropía total de todos los participantes de un proceso abierto no estático. Sea que en el ciclo térmico de Carnot la primera etapa, la isotérmica (a la temperatura del calentador), es ahora no estática. Las demás tres etapas, la adiabática, la isotérmica (a la temperatura del refrigerador) y nuevamente adiabática, son ya casi estáticas. Todo el ciclo es no estático. La suma de los calores reducidos para el calentador y el refrigerador es **mayor** de cero. La primera etapa, la isotérmica (a la temperatura del calentador), era no estática **para el sistema** (casi estáti-

ca **para el calentador**). Por esta razón, **no se puede** hallar la variación de la entropía del sistema a base de la cantidad de calor entregado por el calentador al sistema. Las demás tres etapas eran casi estáticas para el sistema (y, como siempre, para el refrigerador). Por eso, por la cantidad de calor entregado por el sistema ya se puede calcular la variación de la entropía del sistema. En las dos etapas adiabáticas la cantidad de calor es igual a cero. Puesto que estas etapas eran casi estáticas, entonces la variación de la entropía del sistema era igual a cero. La entropía del sistema variaba en la segunda etapa, en la isotérmica (a la temperatura del refrigerador). La variación de la entropía del sistema en esta etapa es igual **con el signo contrario** a la variación de la entropía del refrigerador. Cambiemos la dirección de las tres etapas casi estáticas por la contraria. Entonces el sistema realizará casi estáticamente la transición del mismo estado inicial al mismo estado final que en la primera etapa isotérmica no estática. Pero el cambio de la dirección del proceso casi estático por la contraria conduce al cambio del signo de la variación de la entropía por el contrario: la variación de la entropía del sistema resultará entonces igual a la variación de la entropía del refrigerador. En resumen, en el proceso no estático abierto, la variación de la entropía del sistema más la variación de la entropía de la fuente de calor es mayor de cero. En el proceso no estático abierto **la entropía total aumenta.**

Unifiquemos las confirmaciones sobre la variación de la entropía total en los procesos casi estáticos y no estáticos:

(variación de la entropía del sistema) + (variación de la entropía de las fuentes de calor) ≥ 0 . . . . . (23)

En otra forma:

(variación de la entropía total) ≥ 0. . . . . . . (23a)

El signo de igualdad se refiere al proceso casi estático; el signo de desigualdad, al proceso no estático.

La variación de la entropía **total** se compone de las variaciones de la entropía del sistema más la variación de la entropía de las fuentes de calor. **No hace falta** añadir la variación de la entropía de la fuente de trabajo, ésta **siempre** es igual a cero. Para la regla elegida de los signos para la cantidad de calor, el signo de desigualdad será **el mismo para todos los procesos no estáticos.** Esto es una ley de la naturaleza y ¡de suma importancia!

En el caso de utilizar las expresiones (*23*) y (*23a*), siempre se trata de la variación de la entropía **total** de todos los participantes del proceso termodinámico. "El principio entrópico no requiere en absoluto el aumento de la entropía de cada cuerpo por separado al desarrollarse cualquier proceso en la naturaleza. El principio solamente exige que aumente la suma de las entropías de todos los cuerpos en los que el proceso ha provocado variaciones. Puede suceder fácilmente que la entropía de uno de los cuerpos disminuya. Esto sucede, por ejemplo, cuando el cuerpo entrega calor por medio de la conductibilidad térmica. Cuando el sistema de cuerpos recibe, durante el proceso, calor del medio ambiente o le entrega a este último calor, entonces, varía de modo respectivo la entropía del ambiente. Esta última variación de la entropía, es claro, debe figurar como término en la suma de todas las variaciones de la entropía, así como entra en esta suma la variación de la entropía de cada cuerpo que participa en el proceso" (M. Planck).

La utilización del principio entrópico presupone la posibilidad en principio de calcular la variación de la entropía de cada uno de los participantes del proceso. Semejante cálculo es posible solamente en el caso

cuando es realizable la transición casi estática del sistema de la posición inicial a la final. Sin esta posibilidad, se excluye el empleo del principio entrópico.

Procesos reversibles e irreversibles. Al principio y al final del proceso se conocen los estados del sistema, las posiciones de la carga y los estados de la fuente de calor. A base de estos datos hay que establecer si el proceso era casi estático o no estático. Se puede intentar resolver el problema por vía puramente experimental (experimentos mentales). Procuremos restablecer los estados iniciales de todos los participantes del proceso. Se puede, esto está permitido, atraer al restablecimiento otros sistemas, otras fuentes de trabajo y de calor. No obstante, se exige, obligatoriamente, que después de restablecer los participantes anteriores del proceso en sus estados iniciales, los participantes atraídos tampoco varíen. La tentativa del restablecimiento se realiza casi estáticamente, de lo contrario, ésta está, inevitablemente, condenada al fracaso. Cuando el proceso se realiza casi estáticamente, se obtiene la mayor cantidad de trabajo y se gasta la menor.

Supongamos que la tentativa de restablecer los estados iniciales de todos los participantes (los anteriores que participaban en el proceso y los atraídos para el restablecimiento) ha tenido éxito. Tenemos derecho a decir: el sistema ha pasado del estado inicial al final **casi estáticamente.** Subrayemos la posibilidad de restablecer en todos los lugares los estados inciales y digamos: el proceso era **reversible.** Pero, si no se logra restablecer en todos los participantes los estados iniciales, si estamos seguros de que **ninguna** tentativa puede conseguir éxito, nosotros diremos: el proceso era **no estático**, el proceso era **irreversible**. La irreversibilidad del proceso no significa que no se puede res-

tablecer los estados iniciales de los propios participantes del proceso. Esto se puede. No se puede restablecer los estados iniciales de todos los participantes atraídos para el rastablecimiento. Restableceremos los estados iniciales de los propios participantes del proceso y veremos que: otra carga resultó a un nivel más bajo que en el que se encontraba la carga antes de ser atraída, y una de las fuentes de calor atraídas ha recibido calor. Esta cantidad de calor es igual, conforme al principio de equivalencia, a la cantidad de trabajo realizado durante el descenso de la carga atraída. Nosotros restableceremos los estados iniciales de los propios participantes del proceso y veremos que: una de las fuentes de calor atraídas, con una temperatura más alta, ha entregado cierta cantidad de calor, y otra de las fuentes de calor atraídas, con una temperatura más baja, ha recibido la misma cantidad de calor. También después del proceso no estático se puede restablecer los estados iniciales de los participantes del proceso, pero, es necesario pagar compensación. Sin esta compensación no se puede restablecer los estados iniciales después del proceso no estático; después del proceso casi estático, sí que se puede.

El gran poeta y científico de Tadzhikistán Omar Jaiyam (cerca de los años 1040 – 1123) tiene una declaración: "El dedo en movimiento escribe y, después de escribir, sigue moviéndose; ni su piedad, ni la inteligencia no le atraerán hacia atrás, para borrar aunque sea la mitad del renglón; todas sus lágrimas no quitarán ni una sola palabra de lo escrito". A la luz del segundo principio, se puede borrar, se puede quitar (en el caso de un proceso termodinámico) todo lo escrito, todos los renglones, todas las palabras, pero con la condición obligatoria de escribir otras palabras equivalentes. Pero en resumidas cuentas Omar Jaiyam tiene razón: lo escrito una vez queda, se sustituye únicamente el texto,

en el mejor de los casos por otro equivalente. La compensación no se puede ni borrar ni quitar. En el mejor de los casos una compensación puede ser sustituida por otra equivalente.

No obstante, el procedimiento expuesto de aclarar si el proceso era casi estático y reversible o no estático e irreversible no es muy auténtico. Si el sistema es complicado, si son numerosas las fuentes de calor, entonces, siempre quedan dudas de si dejamos pasar alguna tentativa exitosa de restablecer los estados iniciales de todos los participantes del proceso. Pero la termodinámica propone un criterio (de la palabra griega *kriterion* que significa procedimiento para la resolución). Este criterio tiene en cuenta todas las tentativas posibles de restablecimiento. Este es el criterio entrópico, ecuaciones (*23*) y (*23a*). La entropía total de todos los participantes después del proceso casi estático **no varía**; después del proceso no estático, **aumenta.**

La variación de la entropía total de todos los participantes del proceso se compone de la variación de la entropía de la fuente de trabajo (que siempre es igual a cero), de las variaciones de las entropías de las fuentes de calor (deben ser calculadas) y de la variación de la entropía del sistema. Para calcular la variación de la entropía del sistema, hay que hacer pasar este último de su estado inicial al final por vía **casi estática (cualquiera, pero casi estática).** ¡Nadie divide la cantidad de calor del proceso no estático por la temperatura termodinámica del sistema! El experimento de Gay-Lussac con dilatación del gas transcurre en condiciones adiabáticas. La cantidad de calor en el experimento es igual a cero. La cantidad de calor reducido también es igual a cero. Pero, esto es la cantidad de calor reducido del proceso **no estático**, y ella **no puede ser** igualada a la variación de la entropía del sistema. Para calcular la variación de la entropía en el caso

de dilatación isotérmica del gas, este proceso se debe llevar a cabo **casi estáticamente.** En el caso de dilatación isotérmica casi estática del gas, este último realiza trabajo en la fuente de trabajo y recibe de la fuente de calor (con la misma temperatura que el gas) una cantidad de calor, igual (para el gas de pequeña densidad) a la cantidad de trabajo realizado. **Esta** cantidad de calor la dividimos por la temperatura termodinámica y obtenemos el valor correcto de la entropía para el caso de dilatación isotérmica del gas. El calor reducido del proceso casi estático es una magnitud positiva: para la dilatación isotérmica del gas la entropía de éste aumenta. En el experimento de Gay-Lussac la fuente de calor ni recibió ni entregó calor. La variación de la entropía de la fuente es igual a cero. La variación de la entropía total de todos los participantes es **mayor de cero.** La dilatación del gas en el experimento de Gay-Lussac es un proceso **no estático, irreversible.**

En el proceso adiabático la entropía del sistema sólo permanece constante en el caso cuando el proceso es casi estático. El proceso adiabático casi estático se llama proceso isoentrópico. Dos etapas adiabáticas en el ciclo casi estático de Carnot son etapas isoentrópicas, o en forma abreviada, isoentropas.

Desarrollo de los sistemas termodinámicos. El proceso casi estático es una serie de estados equiponderantes del sistema que se cambian a una velocidad (infinitamente) lenta. Sobre las direcciones del proceso casi estático se puede hablar sólo convencionalmente. El sistema, la fuente de trabajo y las fuentes de calor no se dirigen **a ningún sitio**: el equilibrio no es un proceso, sino un estado. El proceso casi estático no se desarrolla por sí mismo, este proceso **se realiza.** La dirección del proceso casi estático **se crea** mediante una (infinitamente) pequeña perturbación del equilibrio en-

tre el sistema, por una parte, y la fuente de trabajo y las fuentes de calor, por otra. La variación de la entropía total de todos los participantes del proceso casi estático es igual a cero. El cero es un atestiguamiento de la ausencia de dirección, de la ausencia de desarrollo. **Todo** lo que ha sucedido se puede borrar, se puede restablecer los estados iniciales de **todos** los participantes del proceso **sin compensación alguna.**

Para que el proceso sea dirigido, él no puede ser casi estático.

No le queda más que ser no estático.

El transcurso del proceso no estático va siempre acompañado del aumento de la entropía total de todos sus participantes, criterios (*23*), (*23a*). Por esta razón, el transcurso del proceso dirigido va también acompañado del aumento de la entropía total de todos los participantes del proceso. No puede existir un proceso no estático, el transcurso del cual vaya acompañado de la disminución de la entropía total. El proceso siempre se dirige de modo tal, que aumente la entropía total de todos los participantes del proceso. Los criterios (*23*) y (*23a*) de no estatibilidad (irreversibilidad) del proceso son al mismo tiempo los criterios de directividad del proceso.

La magnitud que figura en los criterios (*23*) y (*23a*), o sea, la entropía total de todos los participantes del proceso, es una propiedad, una propiedad del sistema, una propiedad de las fuentes de calor. (La fuente de trabajo está privada de esta propiedad.) Por eso, el incremento de la entropía total se determina no por el propio proceso, sino únicamente por los estados inicial y final de todos los participantes del proceso. Según los estados inicial y final de todos los participantes del proceso se puede establecer si el proceso se desarrollará o no en la dirección de los estados iniciales a los finales. Todo lo decidirá el signo de incre-

mento de la entropía total. El signo "más" significa que el proceso transcurrirá de los estados iniciales a los finales. El signo "menos" indica que el proceso se desarrollará de los procesos finales a los iniciales. El proceso transcurre **por sí mismo.** Por sí mismo en el sentido de que en el proceso participan solamente los sistemas elegidos. Todo el mundo restante no participa en el proceso y, por esta razón, no varía. El proceso no estático puede transcurrir por sí mismo y sólo de modo tal que la entropía **total** de todos los participantes del proceso aumente. El proceso no estático no puede transcurrir por sí mismo en la dirección en la que la entropía **total** de todos los participantes del proceso transcurre **por sí mismo**. Por sí mismo en el ga por la variación de la entropía **total** de todos los participantes del proceso. Pero el proceso dirigido, no estático, tiene lugar no en las fuentes de calor o en la fuente de trabajo, sino en el sistema. Aislemos totalmente el sistema de las fuentes de calor y de la fuente de trabajo. Si el proceso no estático, dirigido, era posible antes del aislamiento del sistema, entonces este mismo proceso sigue siendo posible también después del aislamiento. El sistema que no se encuentra en estado de equilibrio es capaz de desarrollarse. "El segundo principio de la termodinámica expresa la evolución imprescindible, el orden invariable en la sucesión de los fenómenos. Cuando el sistema se desarrolla, sin ser sometido a influencia exterior, él nunca pasa por segunda vez por el estado antecedente: **los fenómenos no se repiten**" (J. Perrin, eminente físico francés, 1870–1942).

El criterio del desarrollo es la variación de la entropía total. A este criterio se le puede llamar principio del aumento de la entropía (de la palabra griega *tropē*, que significa transformación). Clausius anadió a esta palabra dos letras iniciales más "e" y "n", a fin de que la palabra "entropía" se hiciera semejante

a la palabra "energía". "Ambas magnitudes denominadas con estas palabras son tan próximas una a otra por su significado físico que cierta semejanza en las denominaciones me parece conveniente" (R. Clausius).

Equilibrio de los sistemas termodinámicos. Los participantes del proceso son: el sistema, agua sobreenfriada a $-2°$ C; la fuente de calor a la misma temperatura; la fuente de trabajo. El sistema se encuentra dentro de un cilindro cerrado herméticamente por medio de un émbolo desplazable. Este se encuentra en estado de equilibrio mecánico interno y en estado de equilibrio mecánico externo con la fuente de trabajo. La presión es igual a 1 atm. El sistema se encuentra en estado de equilibrio térmico interno y en estado de equilibrio térmico externo con la fuente de calor.

El sistema es capaz de transformarse químicamente: el agua sobreenfriada puede transformarse espontáneamente en hielo. El agua sobreenfriada existe porque la transformación química está **frenada.** La inhibición (frenado) se puede eliminar. Es suficiente introducir en el agua un pequeño, infinitamente pequeño en comparación con el sistema, cristal de hielo (embrión). La eliminación de la inhibición no requiere gastos termodinámicos, basta con el contacto. La inhibición se ha eliminado y el agua sobreenfriada se transforma, a presión y temperatura constantes, en hielo. La fuente de calor recibe calor, la cantidad de éste es igual al calor latente de congelación del agua. La entropía de la fuente de calor aumenta en la cantidad de calor reducido obtenido. Pero, el proceso en el sistema es no estático, y no se puede calcular la variación de la entropía por el calor de este sistema. La transición del agua sobreenfriada en hielo se debe realizar casi estáticamente. La transformación del agua sobreenfriada en hielo es un proceso espontáneo. Por esta razón, cuando el

proceso se lleva a cabo casi estáticamente, el sistema **efectúa** trabajo químico en la fuente de trabajo. Entonces, conforme a la ecuación (*12*), el sistema entrega, en el proceso casi estático, **menor** cantidad de calor que en el proceso no estático (en el proceso no estático **no hay** trabajo químico). La entropía del sistema disminuye menos que lo que aumenta la entropía de la fuente de calor. La entropía **total** en el proceso espontáneo **aumenta**. Así debe ser de acuerdo con las ecuaciones (*23*) y (*23a*). Las condiciones del proceso son tales, que el crecimiento de la entropía total es directamente proporcional a la cantidad de agua sobreenfriada que se transforma en hielo. El proceso continuará hasta la congelación total del agua.

Cambiemos ahora las condiciones del experimento: el agua se encuentra a 2° C; la fuente de calor a la misma temperatura; la fuente de trabajo. ¿Puede el agua, en estas condiciones, transformarse espotáneamente en hielo? Si es posible el proceso espontáneo, entonces debe **aumentar** la entropía **total**. La entropía de la fuente de calor aumentará en la cantidad de calor reducido recibido por la fuente de calor. Pero, esta cantidad de calor reducido, con el signo contrario, no es igual a la disminución de la entropía del sistema. El sistema realiza un proceso no estático. El agua a 2° C se debe transformar, casi estáticamente, en hielo a la misma temperatura. Pero, el hielo a 2° C tiene **mayor** presión del vapor saturado (hielo sobrecalentado) que el agua a 2° C. Para la transformación casi estática del agua en hielo sobrecalentado, la fuente de trabajo debe **realizar** trabajo en el sistema. Entonces, la cantidad de calor, que el sistema entrega en el proceso casi estático, es **mayor** que la cantidad de calor que el sistema entrega en el proceso no estático. La disminución de la entropía del sistema supera el aumento de la entropía de la fuente de calor. La entropía total

disminuye. La formación espontánea de hielo sobrecalenttado del agua se excluye. Es posille el proceso inverso: la fusión del hielo sobrecalentado. El proceso cesará cuando se derrita todo el hielo.

A 0° C y presión atmosférica el agua y el hielo se encuentran en equilibrio químico. Todo proceso en condiciones de equilibrio es un proceso casi estático. Valiéndose del calor reducido de fusión (congelación) se puede medir no sólo la variación de la entropía de la fuente de calor, sino también la variación de la entropía del sistema. La variación de la entropía de la fuente de calor se equilibra por la variación de la entropía del sistema. La entropía total **no** varía. El principio entrópico de nuevo dio una respuesta correcta.

El sistema agua–hielo se encuentra en estado de equilibrio mecánico interno no frenado y en estado de equilibrio mecánico externo (la presión es igual a 1 atm), así como en estado de equilibrio térmico interno no frenado y en estado térmico externo (la temperatura es igual a 0° C), y también en estado de equilibrio químico interno no frenado. El sistema permanecerá en estado de equilibrio, si, sin variar nada en el sistema, se le corta de las fuentes de calor y de la fuente de trabajo, es decir, si **se aísla** el sistema. En el sistema aislado considerado, se excluye el proceso espontáneo. El conduciría a la disminución de la entropía del sistema asilado. Pero, la entropía del sistema aislado es al mismo tiempo la entropía total.

Así pues, el desarrollo del sistema va acompañado del aumento de la entropía total. (Las fuentes de calor y la fuente de trabajo se eligen de tal modo que en ellas se excluye el desarrollo espontáneo.) El desarrollo tiene lugar hasta que la entropía total puede aumentar. Este desarrollo (supuesto), que en lo sucesivo conduce a la disminución de la entropía total, se excluye. El desarrollo de un sistema de dimensiones fi-

nitas no puede continuar hasta lo infinito. El desarrollo cesará al establecerse el estado de equilibrio. La entropía total adquiere su valor **máximo** (para las condiciones dadas de desarrollo).

Si el desarrollo del sistema se asemeja a su vida, entonces el equilibrio del sistema es su muerte. "El segundo principio presagia la muerte a causa del encarcelamiento. La única manera de evitarla es eliminar el encarcelamiento".

Quejas de los principiantes de la entropía. Los que comienzan a estudiar la termodinámica, habitualmente se quejan de que el concepto de entropía no es para ellos evidente. Aclaremos, por esta razón, qué es lo que nosotros consideramos evidente. En el diccionario de la lengua rusa bajo la redacción de profesor D. N. Ushakóv leeremos: "Evidente. Tal, que se puede inmediatamente contemplar y comprender, accesible y convincente para la inmediata observación, comprensión".

En el sentido de la determinación dada, la entropía no es evidente, ni lo puede ser.

¿Qué es, según la opinión de los lectores, más evidente, un caballo o una máquina térmica? En un libro de historia de la filosofía se cita un relato, posiblemente, anecdótico.

Cuando aparecieron en Alemania las primeras locomotoras, un pastor rural explicaba a los asombrados campesinos la constitución y el funcionamiento de la máquina de vapor. El pastor terminó su explicación con la pregunta: "¿Comprendieron todo? ¡Todo lo hemos comprendido! ¿Pero, dónde está el caballo en el interior?" "El caballo, – dice mordazmente el autor – no necesita explicación". El caballo es incomparablemente más complicado que la máquina de vapor. La ciencia pretendía representar el caballo como una máquina térmica, y no la

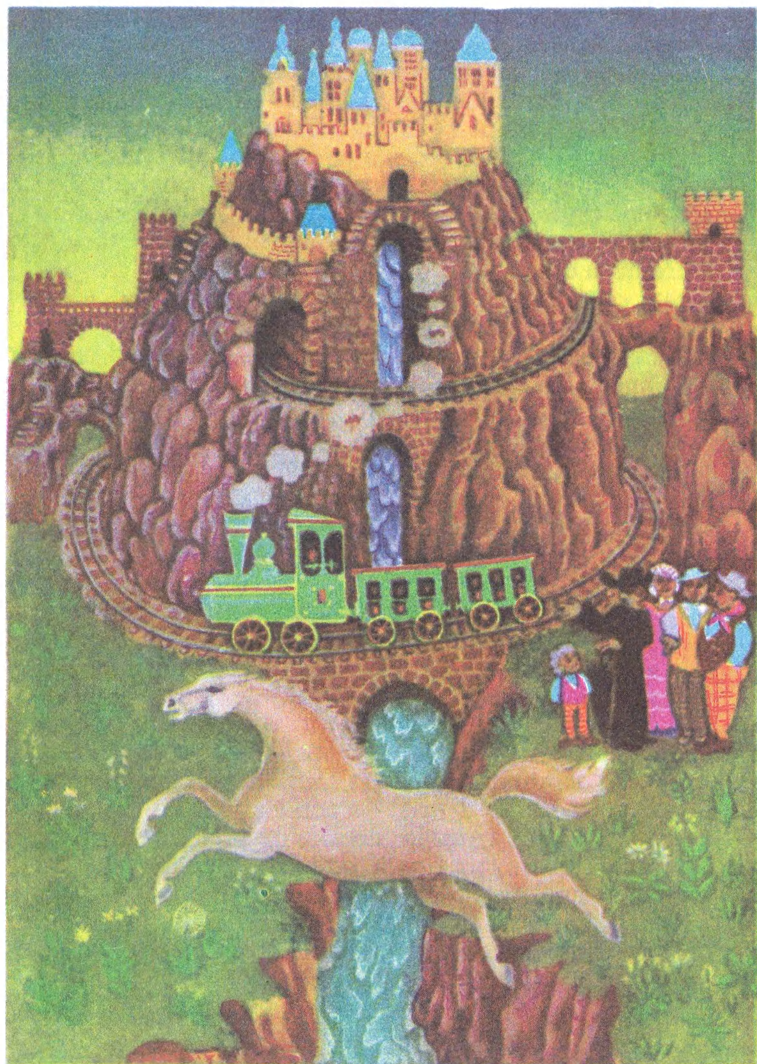
máquina térmica como un caballo. Los campesinos conocen desde su infancia el caballo, y éste para ellos es "evidente". Para los especialistas en termotecnia es "evidente" la máquina térmica, y no el caballo. La evidencia no es igual para todos, ella depende del nivel de intelecto. Una vez W. Thomson en una de sus conferencias pronunció la palabra "matemático". Interrumpiendo la conferencia, Thomson preguntó a los estudiantes: "Saben ustedes quién es un matemático?" Thomson se acercó al tablero y escribió:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\Pi}.$$

Luego Thomson puso el dedo en la fórmula que escribió, se volvió hacia los estudiantes y dijo: "Matemático es aduel, para quien esto es tan evidente como para ustedes dos por dos son cuatro". Los autores confiesan que ellos no corresponden a la definición de matemático dada por W. Thomson. ¿Puede ser que se encuentren matemáticos entre los lectores?

Comprender la entropía significa conocer su origen, conocer la relación de ésta con otros conceptos, saber aplicar la entropía en la práctica.

Fig. 18. **¿Qué es más evidente una locomotora o un caballo**? ¿Es evidente para los lectores que en una serie infinita de números la cantidad de números pares es igual a la cantidad de todos los números, es decir, a la suma de los números pares e impares? Esto es así, a pesar de que no es evidente. No se puede pasar sin razonamiento. Solamente éste permitió a los fundadores de la termodinámica descubrir la propiedad termodinámica, la entropía. Los que estudian la termodinámica deben fiarse en el pensamiento.



Entropía y probabilidad. Cuanto más relaciones conocen los lectores entre la entropía y otros conceptos, tanto mejor asimilan lo que es la entropía.

En el aparato de Gay-Lussac, en una esfera se encuentra el gas (de pequeña densidad). La otra esfera está vacía. Se abre la válvula en el tubo que une ambas esferas. El resultado del experimento es conocido: el gas llena uniformemente ambas esferas. La temperatura de todo el gas es la misma que antes de la dilatación. Durante la dilatación isotérmica espontánea del gas, aumenta su entropía (el proceso es adiabático y la entropía de las fuentes de calor no varía). La compresión espontánea del gas en el aparato de Gay-Lussac hasta el volumen anterior se excluye: la entropía disminuiría.

El gas, como ya saben los lectores, está compuesto de moléculas (algunos gases están compuestos de átomos). En el gas de pequeña densidad una molécula actúa sobre otra solamente en los cortos instantes de colisión entre las moléculas. La mayor parte del tiempo la molécula se mueve libremente por el volumen concedido para todo el gas.

Supongamos que un físico puede distinguir una molécula de las otras. Al físico le preguntan en qué esfera se encuentra la molécula elegida, subrayada con rojo, como dijo Einstein. (Para simplificar los razonamientos, los volúmenes de las esferas son iguales.) El físico contestará: hasta la observación no lo sé. El alegará el hecho de que sobre la molécula elegida (así como sobre todas las demás) no actúa nada. La molécula elegida (así como todas las demás) no prefiere de ninguna manera una esfera que la otra. Los volúmenes de las esferas son iguales. Por esta razón, tampoco el físico puede anteponer una esfera a otra. En la lengua técnica, la probabilidad de que la molécula elegida se encuentre en cualquiera de las esferas es igual a la mitad.

La suma de las probabilidades es igual a la unidad (la mitad más la mitad) y es igual a la autenticidad. La molécula elegida se encuentra obligatoriamente **en una** de las dos esferas.

A continuación, al físico se le hace una pregunta, al parecer, absolutamente insoluble: ¿en cuál de las esferas se encuentran todas las moléculas de gas? El físico no pudo contestar a la pregunta de dónde se encuentra una molécula elegida. ¿Cómo puede él contestar a la segunda pregunta? Si a 0° C y 1 atm, en 1 cm^3 de gas se encuentran $2{,}7 \cdot 10^{19}$ moléculas. [Para una comparación: cinco mil millones de años (la edad de la Tierra) equivalen a $1{,}6 \cdot 10^{17}$ segundos.] No obstante, el físico contestará con plena seguridad: en ninguna de las esferas se contienen **todas** las moléculas de gas. Las moléculas de gas están distribuidas uniformemente entre ambas esferas. En todo caso, la desviación de la distribución uniforme, siendo considerable el volumen de las esferas, y por lo tanto, siendo grande el número de moléculas, es sumamente pequeña, y esta desviación se puede tranquilamente despreciar.

¿En qué se basa esta **seguridad** del físico? En el cálculo de las **probabilidades**. Precisamente porque para cada molécula la probabilidad de encontrarse en una u otra esfera es igual a la mitad, todas las moléculas no pueden encontrarse en una sola esfera. La probabilidad de este caso es tanto menor, cuanto mayor es el número de moléculas. Para la cantidad de moléculas, con la cual se opera en la termodinámica, la probabilidad de que todas las moléculas se acumulen en una sola esfera es extraordinariamente pequeña. El eminente matemático francés E. Borel (1871 – 1956) escribió: "He llegado a la conclusión de que no se debe temer emplear el término certeza para designar la probabilidad que se diferencia de la unidad en una magnitud lo suficientemen-

te pequeña". La ley estadística para un gran número de moléculas se abrió camino entre las casualidades para una molécula suelta.

El ejemplo expuesto atestigua que existe relación entre el aumento de la entropía en el experimento de Gay-Lussac y la probabilidad de la distribución del gas entre ambas esferas. Generalizando, se puede decir: durante el proceso espontáneo el sistema pasa del estado menos probable al más probable.

Capítulo VIII

Tercer principio de la termodinámica

"No existe otra medida general de la irreversibilidad del proceso, salvo la magnitud del aumento de la entropía, del cual va acompañado este proceso" (M. Planck). Las ecuaciones (*23*) y (*23a*) son los criterios más generales que proporciona la termodinámica. Ellos permiten predecir la dirección de los procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio. El principio entrópico, a pesar de todo su poder, posee una seria limitación práctica: la termodinámica sabe calcular la variación de la entropía sólo en los caminos casi estáticos. Los investigadores que desearan calcular la síntesis de los diamantes a base de únicamente el segundo principio, tendrían que estudiar en el experimento, para cuáles valores de la presión y la temperatura el grafito se encuentra en equilibrio con el diamante.

La necesidad de determinar experimentalmente el equilibrio reduce el valor del principio entrópico, pero, claro está, no lo desvaloriza. Conociendo la variación de la entropía en unas condiciones ésta puede ser calculada para otros valores cualesquiera de la temperatura y la presión. Si se conocen los valores de la presión y la temperatura para un estado de equilibrio, entonces, para el equilibrio grafito–diamante se puede emplear la ecuación de Clapeyron-Clausius, la ecuación (*19*). Esta ecuación permite calcular cómo variará la temperatura del equilibrio grafito–diamante al variar la presión de equilibrio.

Los lectores pueden preguntar: para aplicar el principio entrópico al proceso grafito–diamante es inevitable calcular la variación de la entropía durante la transición de una fase del carbono a otra. Pero la

variación de la entropía puede ser hallada en cualquier camino casi estático, no obligatoriamente en el directo, se puede también en los indirectos. ¿Para qué realizar el equilibrio directo entre el grafito y el diamante? Durante la transición del agua sobreenfriada a hielo (del hielo sobrecalentado a agua) a nosotros, a los lectores, nos conocieron con el camino indirecto (de rodeo). Se evaporaba el agua sobreenfriada en su vapor saturado, se dilataba, isotérmica y casi estáticamente, el vapor desde la presión del vapor saturado sobre el agua sobreenfriada hasta la presión del vapor saturado sobre el hielo, se condensaba el vapor saturado sobre el hielo en hielo. ¿Por qué no se puede calcular, por un camino semejante casi estático indirecto, la variación de la entropía durante la transición del grafito a diamante? Midamos, a una misma temperatura, la presión del vapor saturado sobre el diamante y la presión del vapor saturado sobre el grafito, y ya está. Si, para todas las temperaturas, la presión del vapor saturado sobre el diamante es mayor que la presión del vapor saturado sobre el grafito, entonces, para todas las temperaturas, el diamante debe transformarse espontáneamente en grafito. La transición espontánea inversa del grafito a diamante se excluye. Deducción: para todas las temperaturas y bajas presiones, la síntesis del diamante a base de grafito es imposible.

En principio los lectores tienen razón, pero no se puede cumplir su proposición. Los autores ya indicaron que a bajas presiones el diamante debe transformarse espontáneamente en grafito. Pero las reservas de diamantes permanecen íntegras, puesto que a bajas temperaturas las inhibiciones son muy grandes. A altas temperaturas, la inhibición se hace más débil y el diamante, a velocidad mensurable, se transforma espontáneamente en grafito. A altas temperaturas ya no se puede conservar los diamantes un tiempo ilimitadamente largo, co-

mo esto se logra hacer a temperatura ambiente. Por lo tanto, la presión del vapor saturado sobre el diamante y el grafito debe medirse a las temperaturas a las cuales la inhibición es grande y el diamante no se transforma espontáneamente en grafito. Pero a estas temperaturas la presión del vapor saturado, tanto sobre el diamante, como sobre el grafito, es infinitamente pequeña, y no hay posibilidad de medir la presión. Es necesario no sólo lamentar que no se ha logrado realizar la proposición.

Si la presión del vapor saturado fuera considerable, no se tendría que conservar los diamantes durante largo tiempo. El diamante se transformaría, a través de la fase gaseosa, en grafito.

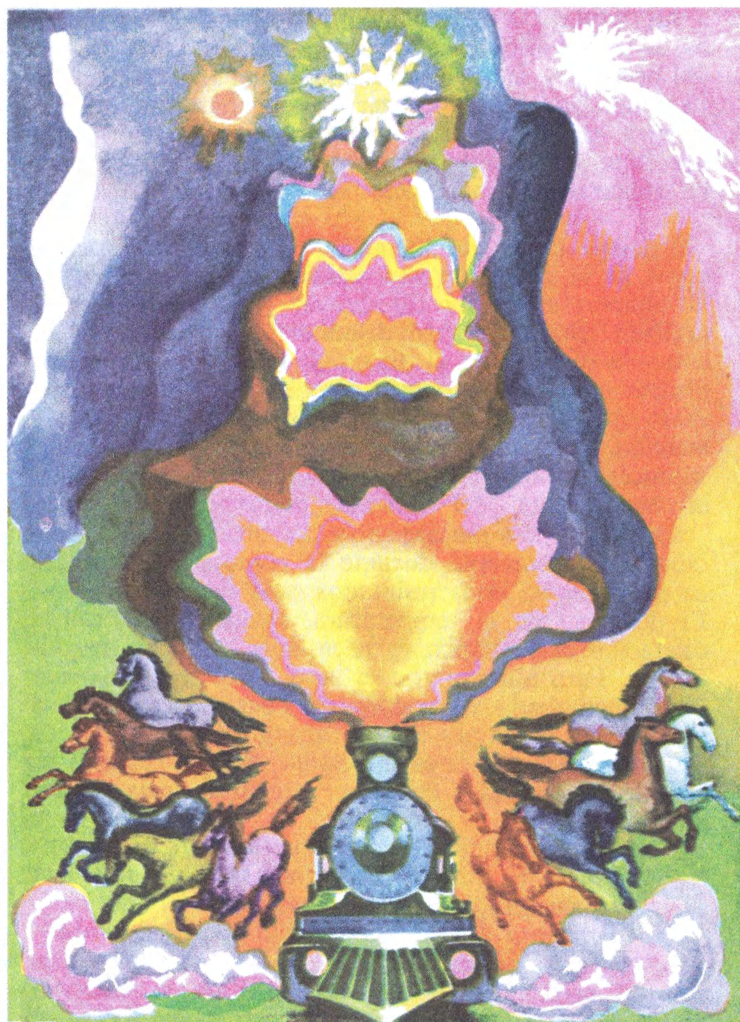
Para disminuir la aflicción de los lectores, les conoceremos ahora con el tercer principio de la termodinámica. Este permite calcular la variación de la entropía sin la necesidad de realizar casi estáticamente el proceso.

Procedimiento general de la obtención de bajas temperaturas. El tercer principio es la cuarta, y por ahora la última, ley fundamental de la termodinámica (ley del equilibrio térmico sin número). Su descubrimiento se debe a las investigaciones a bajas temperaturas. A pesar de la diversidad exterior, los procedimientos empleados para lograr bajas temperaturas, se basan en un principio. La temperatura se desciende valiéndose del proceso, para la realización isotérmica del cual es necesario transmitirle al sistema calor. Por ejemplo, si a la mezcla de agua e hielo a 0° C se le añade sal de cocina, entonces ésta se disolverá en el agua, y el hielo comenzará a derretirse. Para conservar la temperatura de 0° C al sistema se le debe transmitir calor. Si la sal se disuelve y el hielo se derrite en condiciones adiabáticas, entonces la tempe-

ratura del sistema desciende. Para la dilatación isotérmica del gas con realización de trabajo, al gas se le debe transmitir calor. Durante la dilatación adiabática del gas con realización de trabajo, la temperatura del gas desciende, y este descenso es máximo en el caso de dilatación casi estática. Parte del gas dilatado se puede comprimir isotérmicamente, a la baja temperatura alcanzada, hasta la presión anterior. Para derivar el calor, para la conservación de la baja temperatura, se hace uso de la otra parte del gas. El gas comprimido se dilata casi estática y adiabáticamente. Su temperatura disminuirá aún más. Parte del gas enfriado se comprime isotérmicamente hasta la presión anterior. El gas restante se utiliza para mantener la temperatura constante. El gas comprimido se dilata casi estática y adiabáticamente, etc.

Para alcanzar cada vez más bajas temperaturas es necesario, después de finalizar la dilatación adiabática y casi estática del gas, comprimirlo isotérmicamente. Cuando la compresión del gas es isotérmica su entropía disminuye. Durante la dilatación adiabática casi estática del gas su entropía no varía: en cada etapa del proceso adiabático casi estático el calor reducido es igual a cero. Para alcanzar cada vez más bajas temperaturas, la entropía del gas debe disminuir cada vez más. Para obtener bajas temperaturas es preciso "succionar" la entropía del sistema. Pero, para "succionar" la entropía, hay que tenerla en el sistema.

Fig. 19. Cuando en el siglo pasado los campesinos alemanes se conocieron por primera vez con la locomotora, ellos supónieron que dentro de la locomotora iban escondidos los caballos que la ponían en movimiento. El pintor puso en libertad a los caballos imaginarios. Si fuera una locomotora moderna, entonces el número de caballos alcanzaría miles.



La existencia del límite inferior de temperatura, el cero absoluto de temperatura, es consecuencia del primero y segundo principios de la termodinámica. Es inútil pretender alcanzar una temperatura inferior al cero absoluto: tal temperatura no existe. Pero es absolutamente legítimo plantear la cuestión: ¿se puede alcanzar el propio cero absoluto de temperatura?

Principio de inaccesibilidad del cero absoluto. En cada etapa de la dilatación casi estática y adiabática varían la temperatura (ésta disminuye) y la presión (ésta también disminuye). Al disminuir la temperatura, la entropía disminuye; al disminuir la presión, la entropía aumenta. Una variación de la entropía se compensa exactamente por la otra variación. Si durante la dilatación isotérmica del sistema su entropía no varía, entonces, durante la dilatación adiabática casi estática la temperatura del sistema permanece constante.

Con la aproximación al cero absoluto, la "succión" de la entropía durante la compresión isotérmica proporciona unos resultados cada vez más escasos. El descenso de la temperatura, siendo adiabática la dilatación casi estática se hace cada vez más insignificante. Para aproximarse al cero absoluto se necesita un número cada vez mayor de operaciones descritas más arriba. Alcanzar el cero absoluto en un número finito de operaciones es imposible. Esta afirmación es una de las fórmulas del tercer principio de la termodinámica.

El tercer principio fue descubierto por W. Nernst (1864–1941). El publicó el primer trabajo referente al tercer principio de la termodinámica en el año 1906.

Del principio de inaccesibilidad del cero absoluto se deriva la conclusión: a medida de la aproximación al cero absoluto, la variación de la entropía de los sistemas (¡no de todos!) se aproxima a cero al

variar isotérmicamente cualquier propiedad del sistema, no sólo la presión, y debe hacerse nula al alcanzar el cero absoluto de temperatura. Esta última afirmación es otra formulación del tercer principio de la termodinámica.

El vigor del tercer principio de la termodinámica consiste en que él permite calcular la variación de la entropía **sin** realizar procesos casi estáticos. Conforme al tercer principio de la termodinámica, la variación de la entropía durante la transformación del grafito en diamante es igual a cero para el cero absoluto de temperatura. Conociendo la capacidad calorífica del grafito y el diamante desde las temperaturas próximas al cero absoluto hasta altas, se puede calcular la variación de la entropía durante la transformación del grafito en diamante para cualquier temperatura. Conociendo la ecuación de estado para el grafito y el diamante, se puede calcular la variación de la entropía durante la transformación del grafito en diamante para cualquier presión (y para cualquier temperatura). Midiendo (a temperatura ambiente y presión atmosférica) el calor de combustión del grafito y el diamante en bióxido carbónico, se puede calcular, según la ley de Hess, el calor de transición del grafito al diamante. Valiéndose de las capacidades caloríficas del grafito y el diamante, haciendo uso de sus ecuaciones de estado, se puede calcular el calor de transición a otras temperaturas y otras presiones. La termodinámica dispone de todos los datos para el empleo del criterio entrópico, de las ecuaciones (*23*) y (*23a*). Se pueden pronosticar las temperaturas y las presiones, a las cuales el grafito se transforma espontáneamente en diamante. No hace mucho en la Unión Soviética se obtuvo exitosamente diamante del grafito.

La obtención de bajas temperaturas ha conducido a resultados importantes y atractivos. Ha permiti-

do crear la industria de gases licuados. La industria ha puesto a disposición de los investigadores gases licuados como un procedimiento muy cómodo de obtención de bajas temperaturas en condiciones de laboratorio.

Las investigaciones a bajas temperaturas han demostrado que las capacidades caloríficas de todos los cuerpos se hacen igual a cero a la temperatura del cero absoluto. A esta última temperatura la resistencia eléctrica de los metales disminuye hasta cero. A una temperatura próxima al cero absoluto el helio líquido se hace superfluido. Los magníficos resultados obtenidos incitaban a los investigadores a aproximarse cada vez más al cero absoluto con la esperanza de nuevos descubrimientos. A un físico le preguntaron: "¿No piensa usted que el camino hacia el cero absoluto resultará al fin de cuentas un desierto pelado?" El físico respondió: "Si el camino es un desierto, entonces en él no hay fuentes de las cuales se puede "succionar" la entropía. Por esta razón, no se puede ir por ese camino. La cuestión deja de ser actual por sí misma".

Son unas investigaciones interesantísimas las búsquedas de fuentes de entropía cerca del cero absoluto y la utilización de las fuentes para aproximarse a él.

CONCLUSIÓN

En el prefacio para un buen libro "Conferencias acerca de la teoría de la relatividad" su autor J. Synge escribe: "En lo que se refiere a la preposición "acerca", ella significa lo que significa, es decir, que nunca se puede explicar ninguna cosa hasta el final". Aunque los autores denominaron su libro "Termodinámica para muchos", escribieron, claro está, acerca de la termodinámica para muchos. Los autores hicieron lo posible por relatar sobre las grandes ideas, los poderosos procedimientos y la hermosura de la termodinámica.

"La teoría tanto más impresión causa, cuanto más sencillas son sus premisas, cuanto más distintos son los fenómenos entre los cuales ella establece relación, cuanto más amplio es el campo de su aplicación. De aquí la profunda impresión que me ha causado la termodinámica. Ella es la única teoría física de contenido universal, respecto a la cual estoy convencido de que en los límites de aplicación de sus conceptos fundamentales ella nunca será desmentida" (A. Einstein).

"Mir" edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia ficción. Dirijan sus opiniones a la Editorial "Mir", 1 Rizhski per., 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS.

Petriánov I. V.

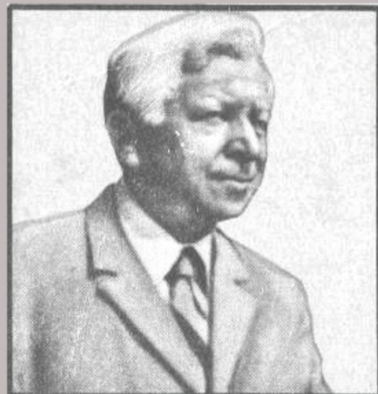
LA SUSTANCIA MÁS EXTRAORDINARIA EN EL MUNDO

En el libro se trata del agua, sustancia más simple y de común saber. El autor del libro, renombrado científico soviético, académico I. Petriánov, narra, en forma de preguntas y respuestas, qué es el agua, cuáles son sus propiedades físico-químicas.

El joven lector se entera de que el agua conocida por todos ocupa un lugar particular, completamente excepcional entre la inmensa multitud de sustancias.

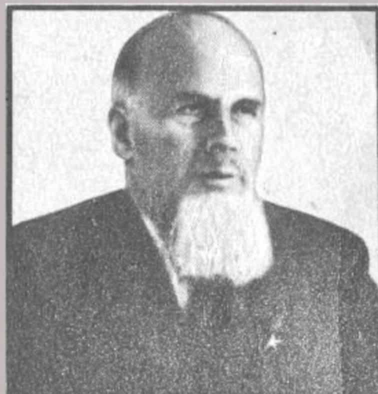
El autor habla de algunas propiedades enigmáticas del agua que hasta el momento todavía no pueden ser comprendidas y explicadas por los científicos. Los que van a leer este libro se encontrarán con muchas cosas nuevas, enigmáticas y sorprendientes sobre el agua.

El libro está destinado a los escolares de segunda enseñanza.



Isaak Ruvimovich Krichevski es doctor en ciencias químicas, profesor, laureado con el premio Estatal de la URSS. Nació en 1901, cursó los estudios en el Instituto químico de Odesa en el año 1924, trabaja en el Instituto de la industria del nitrógeno y de productos de la síntesis orgánica.

Las amplias investigaciones de los equilibrios de fase en las soluciones bajo presión, condujeron a I.R. Krichevski a la creación de la teoría de las soluciones diluidas de no electrólitos y a la deducción de ecuaciones que llevan su nombre. Las obras científicas de I.R. Krichevski están generalizadas en monografías. Es también el autor del libro "Nociones y fundamentos de la termodinámica", el cual no sólo comunica a los lectores conocimientos de termodinámica, sino que les transmite la afición que experimenta el propio autor por esta ciencia.



Igor Vasilievich Petrianov es un eminente científico soviético, fisicoquímico, académico desde 1966, héroe del trabajo socialista.

Nació en el año 1907, cursó los estudios en la Universidad de Moscú en el año 1931, trabaja más de 45 años en el Instituto fisicoquímico L. Ya. Karpov, profesor del Instituto Mendeleev.

Es uno de los pocos investigadores que desarrollan una nueva y muy importante rama de la ciencia, o sea, la teoría de los aerosoles.

I.V. Petrianov es un hombre público activo, luchador por la protección de la naturaleza, por una atmósfera pura en nuestro planeta.

I.V. Petrianov está condecorado con tres órdenes de Lenin, es laureado de los premios Lenin y Estatal de la URSS.